

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2003年3月13日 (13.03.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 03/021706 A1

(51)国際特許分類: H01M 10/40, C23C 14/04, H01B 1/06

(21)国際出願番号: PCT/JP02/08897

(22)国際出願日: 2002年9月2日 (02.09.2002)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2001-265510 2001年9月3日 (03.09.2001) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真 1006 番地 Osaka (JP).

(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 樋口洋 (HIGUCHI,Hiroshi) [JP/JP]; 〒610-0353 京都府 京田辺市 松井ヶ丘 1-9-17 Kyoto (JP). 伊藤修二 (ITO,Shuji) [JP/JP]; 〒631-0001 奈良県 奈良市 北登美ヶ丘 5-11-2 Nara (JP). 岩本和也 (IWAMOTO,Kazuya) [JP/JP]; 〒593-8304 大阪府 堺市 家原寺町 2丁19番20号 Osaka (JP). 宇賀治正弥 (UGAJI,Masaya) [JP/JP]; 〒572-0802 大阪府 寝屋川市 打上 919-1 A1107 Osaka (JP). 松田宏夢 (MATSDA,Hiromu) [JP/JP]; 〒666-0261 兵庫県 川辺郡猪名川町 松尾台 2-1-11 L209 Hyogo (JP).

美濃辰治 (MINO,Shinji) [JP/JP]; 〒567-0036 大阪府 茨木市 上穂積 1丁目 2-14-4 O2 Osaka (JP). 柴野靖幸 (SHIBANO,Yasuyuki) [JP/JP]; 〒599-8273 大阪府 堺市 深井清水町 1073-14 Osaka (JP). 稲葉純一 (INABA,Junichi) [JP/JP]; 〒560-0003 大阪府 豊中市 東豊中町 1丁目 26-13 Osaka (JP). 本田和義 (HONDA,Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒569-0056 大阪府 高槻市 城南町 1-5-34 Osaka (JP). 岡崎禎之 (OKAZAKI,Sadayuki) [JP/JP]; 〒576-0054 大阪府 交野市 幾野 4-9-508 Osaka (JP). 酒井仁 (SAKAI,Hitoshi) [JP/JP]; 〒572-0055 大阪府 寝屋川市 御幸東町 3-14-512 Osaka (JP). 高井より子 (TAKAI,Yoriko) [JP/JP]; 〒560-0002 大阪府 豊中市 緑丘 3丁目 22番8号 Osaka (JP).

(74)代理人: 石井和郎, 外 (ISHII,Kazuo et al.); 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区 北浜 2丁目 3番 6号 北浜山ビル Osaka (JP).

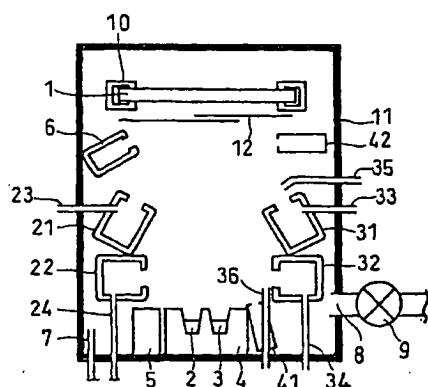
(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54)Title: METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54)発明の名称: 電気化学素子の製造方法



(57)Abstract: A method for manufacturing an electrochemical device so containing stacked first collector, first electrode active substance layer, solid electrolytic layer, second electrode active substance layer, and second collector to provide an electrochemical device having a layer structure free from damage of material characteristics comprises the step of supplying atoms, ions, or clusters constituting the first and second electrode active substance layers or solid electrolytic layer to the substrate under irradiation with electrons or electromagnetic waves having an energy predetermined according to the composition of the first and second electrode active substance layers, or solid electrolytic layer to form the first and second electrode active substance layers, and solid electrolytic layer.

[続葉有]



特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約:

材料の特性を損なうことのない層構造を有する電気化学素子を提供すべく、積層した第一集電体、第一電極活物質層、固体電解質層、第二電極活物質層および第二集電体を含む電気化学素子の製造方法において、第一電極活物質層、第二電極活物質層または固体電解質層を構成する原子、イオンまたはクラスターを、第一電極活物質層、第二電極活物質層または固体電解質層の組成に応じて予め定められたエネルギーを有する電子または電磁波を照射しながら基板上に供給することにより、第一電極活物質層、第二電極活物質層または固体電解質層を形成する。

明 紹 書

電気化学素子の製造方法

技術分野

本発明は、高容量で薄型の電気化学素子の製造方法に関する。

背景技術

半導体に関して培われた薄膜プロセスが導入されたことによって、リチウムポリマー電池より薄型化が可能な全固体電池（厚さ $25\ \mu m$ ）が紹介されている（米国特許第 5 3 3 8 6 2 5 号）。なかでも、薄膜プロセスによって薄くされた構成要素を有する全固体電池は、各構成要素を連続的に積層させることによって、従来の電池のエネルギー密度の数倍のエネルギー密度を有することが期待され、注目されている。

しかし、薄型化された全固体電池においては、充放電の際に、電極活物質がリチウムを高密度かつ高速にインターラートできること、および固体電解質がリチウムイオンに対して高いイオン伝導性を示すことが必要である。

電極活物質に使用される材料としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ 、 V_2O_5 、 MnO_2 および TiS_2 などの結晶質物質が挙げられる。

一方、固体電解質には結晶質のものと非晶質のものとがある。結晶質の固体電解質の一つである $Li_3PO_4-Li_4SiO_4$ は $10^{-6} \sim 10^{-5}\ S\ cm^{-1}$ のイオン伝導度を有し耐熱性に優れるが、そのイオン伝導性に異方性を有し電池には使用しにくいという問題がある。これに対し、非晶質の固体電解質は、基本的に耐熱性に劣るが、そのイオン伝導性に異

方性を有さない。しかも、特に以下の硫黄系固体電解質は、酸素系固体電解質と比較して高いイオン伝導度を示す。非晶質の酸素系固体電解質としては、例えば $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.36}$ およびアモルファス $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ などが挙げられ、これらは $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導度を有する。これに対し、非晶質の硫黄系固体電解質としては、例えば $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、およびこれらに LiI などのハロゲン化リチウムまたは Li_3PO_4 などリチウム酸素酸塩などを添加して得られる固体電解質などが挙げられ、これらは $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ のさらに高いイオン導電度を有する。

電極活物質の結晶膜を作製する際には、構成原子を再配列させて結晶格子を形成するために、基板全体を加熱するのが一般的である。しかし、上述したように、高イオン伝導度を有する固体電解質は耐熱温度が低いことから、電極活物質層の結晶化のための加熱工程において固体電解質層が同時に加熱され、固体電解質層の温度が固有の温度を超えて結晶化してそのイオン伝導度が下がってしまう。したがって、固体電解質層が既に形成された基板に電極活物質層を形成する場合には、基板の温度を上げずに、かつ基板上に設けられた固体電解質層の温度を上げずに電極活物質層を形成すべく、電極活物質層の構成原子の再配列エネルギーを基板以外の部分から供給する必要がある。

基板の加熱とは異なる特殊なエネルギー供給方法としては次のような方法が特開平8-287901号公報に開示されている。すなわち、リチウムを含む結晶性の電極活物質層を蒸着法で作製する場合、電極活物質層の結晶性向上および基板との密着性向上のために、原子の再配列エネルギーとして 100 eV 以上のエネルギーを有するイオンビームを基板に照射すること、イオンビームとともに酸素を基板に照射すること、および基板に高周波プラズマまたは紫外線などの電磁波を照射すること

が提案されている。

ここで、全固体電池の基本的な構成単位を図3に示す。基板を兼ねる第一集電体51の上に、第一電極活物質層52、固体電解質層53、第二電極活物質層54および第二集電体55を、メタルマスクなどを用いてドライパターニングしながら順次積層することによって、図3に示す構造を有する全固体電池が形成される。ここで問題となるのは、第一電極活物質層52、固体電解質層53および第二電極活物質層54を形成する工程である。なお、本発明は、これらの層を形成する工程に対して有効である。

図3に示す構造をさらに発展させた構造を図4および図5に示す。図4は2スタック並列構造を有する全固体電池を示し、図5は2スタック直列構造を有する全固体電池を示す。なお、本発明は、さらにスタック数の多い全固体電解質電池、ならびに並列および直列が組み合わされた全固体電池などについても有効である。

現在、リチウムイオン電池の材料として用いられる主要な電極活物質であるLiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄およびLiV₂O₅などは、結晶形成のために比較的高い温度を必要とするのに対して、固体電解質の多くの結晶化は通常300～350℃付近から発生する。また、逆に、Liなどの極めて融点の低い電極活物質と結晶質の固体電解質との組合せなどを用いる場合は、固体電解質層を形成する際に、電極活物質が溶融することもある。図3～5に示す構造を有する電池を作製する電池プロセスにおいては、個々の材料の許容温度が生み出す矛盾を解決する必要があった。

かかる課題の解決には、従来イオン照射装置が使用してきた。イオン照射装置としては、例えば加速電圧百～数十kVのイオンスパッタ装置、およびそれ以上の電圧のイオンプランテーション装置などが挙げら

れるが、これらの装置を用い、例えば特開平8-287901号公報記載の従来技術にしたがって100eV以上の高エネルギーのイオンを照射した場合、以下のような問題が発生する。

第1の問題点は、固体電解質層の温度上昇によるイオン伝導度の低下である。膜または層を形成する基材となる部分の表面部分の温度は、イオン衝突によって急激に上昇する。例えば、被製膜表面（基材表面）が固体電解質層である場合は、固体電解質層の表面部分のイオン伝導度が損なわれ、最終的に得られる電池の性能が低下するという問題が発生する。これは、イオンが原子に近い質量を持っていることにより、イオンが衝突した原子の温度およびその原子周辺の温度が上昇し、固体電解質層が部分的に結晶化してしまうためである。イオン伝導度の低下は、電池の電流を制限することから極めて重要な指標であり、上述のようなプロセスにおけるイオン伝導度低下は無視できない。

第2の問題点は、イオン照射で得られる結晶性のグレードに限界があることである。結晶性のグレードに限界があることの原因は、主として、イオンが電極活物質へ衝突することによって、結晶化に要するエネルギーが加えられると同時に、既に結晶化した電極活物質層にもイオンが衝突して結晶格子が乱される点にある。特に電極活物質層の結晶格子は、Liイオンが挿入される部分であり、かつLiイオンが拡散する通路でもあるので、その結晶格子が乱れると、電池の容量および充放電電流の低下を引き起こす。

また、一般的な真空製膜プロセスで酸化物膜または窒化物膜を形成する場合、酸素または窒素などの蒸気圧が高いガスの比率は、雰囲気中から減少する傾向にある。これは、主として、蒸気圧差によってこれらのガスが飛散し、真空ポンプで外部に放出されるからである。この現象によつても、電極活物質層の結晶格子が乱れ、電池の容量および充放電電

流などの低下を引き起こす。このような問題を解決するためにも、従来は、酸素イオンまたは窒素イオンなどのイオンを照射していた。この方法は、原子欠損への対策としては有効であることは既に周知であるが、ここで用いられるイオンは低エネルギーのものに限られ、イオン電流に上限値があるという理由から製膜速度が数Å／分以下と著しく低いという問題がある。

そこで、本発明の目的は、上述のような電池製造プロセス上の問題点を解決し、上述のような種々の材料の特性を損なうことのない層構造を有する電気化学素子およびその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、積層した第一集電体、第一電極活物質層、固体電解質層、第二電極活物質層および第二集電体を含む電気化学素子の製造方法であって、

前記第一電極活物質層、前記第二電極活物質層または前記固体電解質層を構成する原子、イオンまたはクラスターを、前記第一電極活物質層、前記第二電極活物質層または前記固体電解質層の組成に応じて予め定められたエネルギーを有する電子または電磁波を照射しながら前記基板上に供給することにより、前記第一電極活物質層、前記第二電極活物質層または前記固体電解質層を形成する製膜工程を具備することを特徴とする電気化学素子の製造方法に関する。

前記電子または電磁波を前記基板の表面に照射するのが好ましい。

また、前記電子または電磁波を前記原子、イオンまたはクラスターに照射してもよい。特に、基板に向けて供給される前記原子、イオンまたはクラスターに、雰囲気中で前記電子または電磁波を照射するのが好ましい。

また、前記製膜工程において形成される層の結晶化温度が、当該形成される層以外の層の結晶化温度または融点より高いのが好ましい。また、前記製膜工程において形成される層以外の層の温度を、その組成に応じて予め定められた範囲に維持するのが好ましい。

また、前記基板の温度が、前記製膜工程において形成される層以外の層の結晶化温度または融点を超えないように、前記エネルギーの強度および前記基板からの排熱を調整するのが好ましい。

また、前記製膜工程において形成される層を構成する化合物が酸化物または窒化物の場合、蒸着雰囲気をそれぞれ酸素もしくは酸素イオンを含むガス雰囲気、または窒素もしくは窒素イオンを含む不活性ガス雰囲気にするのが好ましい。

さらに、本発明は、上記電気化学素子の製造方法によって得られる電気化学素子にも関する。すなわち、本発明は、第一集電体、第一電極活物質層、固体電解質層、第二電極活物質層および第二集電体を含む電気化学素子であって、前記第一電極活物質層および第二電極活物質層がそのX線回折パターンにおいてシャープなピークを示し、前記固体電解質層がそのX線回折パターンにおいてブロードなピークを示すことを特徴とする電気化学素子に関する。

また、上記製造方法により得られる電気化学素子においては、前記第一電極活物質層および第二電極活物質層が結晶質であり、前記固体電解質層が完全に非晶質である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例で用いた膜形成装置の概略図である。

図2は、本発明の実施例で用いた別の膜形成装置の概略図である。

図3は、本発明の実施例において作製した電池の構造を示す縦断面図

である。

図4は、本発明の実施例において作製した電池の構造を示す縦断面図である。

図5は、本発明の実施例において作製した電池の構造を示す縦断面図である。

図6は、電池構成要素のパターニングに使用するマスクの形状および設置位置を説明するための図である。

図7は、電池構成要素のパターニングに使用する別のマスクの形状および設置位置を説明するための図である。

図8は、電池構成要素のパターニングに使用するさらに別のマスクの形状および設置位置を説明するための図である。

図9は、電池構成要素のパターニングに使用するさらに別のマスクの形状および設置位置を説明するための図である。

図10は、本発明の実施例に係る第1の電池の特性を示す図である。

図11は、本発明の実施例に係る第1の電池の特性を示す図である。

図12は、本発明の実施例に係る第1の電池の特性を示す図である。

図13は、本発明の実施例に係る第1の電池の特性を示す図である。

図14は、 LiCoO_2 の結晶化モデルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、積層した第一集電体、第一電極活物質層、固体電解質層、第二電極活物質層および第二集電体を含む電気化学素子の製造方法であって、

基板上において、前記第一電極活物質層、前記第二電極活物質層または前記固体電解質層を構成する原子、イオンまたはクラスターを、前記第一電極活物質層、前記第二電極活物質層または前記固体電解質層の組

成に応じて予め定められたエネルギーを照射しながら蒸着させることにより、前記第一電極活物質層、前記第二電極活物質層または前記固体電解質層を形成する製膜工程を具備することを特徴とする電気化学素子の製造方法に関する。

前記製膜工程において形成される層の結晶化温度が、当該形成される層以外の層の結晶化温度または融点より高い場合に特に有効である。

また、前記エネルギーのキャリアが電子または電磁波であるのが好ましい。

また、前記製膜工程において形成される層以外の層の温度を、その組成に応じて予め定められた範囲に維持するのが好ましい。

また、前記基板の温度が、前記製膜工程において形成される層以外の層の結晶化温度または融点を超えないように、前記エネルギーの強度および前記基板からの排熱を調整するのが好ましい。

前記製膜工程において形成される層を構成する化合物が酸化物または窒化物の場合、蒸着雰囲気をそれぞれ酸素もしくは酸素イオンを含むガス雰囲気、または窒素もしくは窒素イオンを含む不活性ガス雰囲気にするのが好ましい。

上述のような本発明に係る製造方法は、主として、低温で結晶し得る非晶質固体電解質層と、高温で結晶化し得る第一電極活物質層および／または第二電極活物質層とを形成する場合、低温で結晶化し得る第二電極活物質層と、高温で結晶化し得る第一電極活物質層とを形成する場合、および低温で結晶化し得る第2電極活物質層と、高温で結晶化し得る結晶性固体電解質層とを形成する場合に分類することができる。また、好ましい条件も、これらの場合に応じて異なる。以下に、本発明に係る電気化学素子の製造方法の態様について説明する。

(i) 第1の製造方法

本発明に係る第1の製造方法は、第一集電体、第一電極活物質層、固体電解質層、第二電極活物質層および第二集電体を積層した電気化学素子の製造方法であって、

基板上において、前記第一電極活物質層または前記第二電極活物質層を、前記第一電極活物質層または前記第二電極活物質層を構成する原子、イオンまたはクラスターを前記固体電解質層の表面へ蒸着させる製膜工程により形成し、

前記製膜工程において、前記第一電極活物質層または前記第二電極活物質層を構成する原子、イオンまたはクラスターに、前記第一電極活物質層または前記第二電極活物質層の組成により予め定めた強度を有するエネルギーを照射し、かつ前記固体電解質層の温度を前記固体電解質層の組成により予め定めた温度の範囲に維持することを特徴とする。

前記電極活物質層を構成する原子、イオンまたはクラスターに照射するエネルギーのキャリアが、電子または電磁波であるのが好ましい。

前記第一電極活物質層および前記第二電極活物質層の少なくとも一方の結晶化温度が、前記固体電解質の結晶化温度より高いのが好ましい。

また、前記第一電極活物質層または第二電極活物質層を形成する際に、照射するエネルギーの強度 E (eV) が、関係式(1) :

$$E_a \leq E \leq (70 \pm \alpha) \times (\rho_1 d_1)^{1/2}$$

(式中、 $-7 \leq \alpha \leq 7$ 、 E_a は電極活物質層の活性化工エネルギー (eV)、 ρ_1 は電極活物質層の密度 (g/cm^3)、 d_1 は電極活物質層の格子定数 (\AA)) を満たすのが好ましい。

ここで、一定のエネルギーをもって照射または衝突されるエネルギーは、1回の照射または衝突によって完全に運動を制止させるものではないため、実際にはある程度の幅を持たせることになる。このようなエネルギーの分散はガウス分布の確率密度関数で表現されることが多く、そ

の幅は中心値の $e^{-2} \approx 0.1$ となる 2 つの値で代表される。そこで、本発明においては中心値を 70 とし幅を 7 とした ($-7 \leq \alpha \leq 7$)。

ここで、電極活物質層の活性化エネルギーとは、電極活物質層を構成する元素が当該電極活物質層の組成を形成するために最低限必要なエネルギーである。結晶化は、厳密には結晶化温度以上の状態とすることで進行すると考えられる。しかし、生成速度の観点から、一時的に不完全な物質として生成した電極活物質が、再度構成元素のガスの状態に戻るのに要する程度のエネルギーを与えることによって、結晶化がスムーズに進行する。

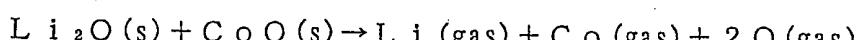
ここで、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) の場合の結晶化開始温度は最低でも約 400 ℃であるため、この場合のエネルギーは以下のように算出される。図 14 に LiCoO_2 の結晶化モデルを示す。図 14 は、 LiCoO_2 を全体的に加熱した場合の固相拡散による再配列を示している。

モル比熱 C (= 58.8 J / mol / K) のコバルト酸リチウムを常温から 400 ℃まで加熱するときに要するエネルギー E (eV) は、

$$E = \Delta T C / e N_A = 0.41 \text{ (eV)}$$

となる。ただし、 N_A はアボガドロ数であり、 e は素電荷である。

しかし、このエネルギーでは結晶の生成速度が低く実用的でない。そこで、不完全に生成した物質を例えば $\text{Li}_2\text{O}(s)$ および $\text{CoO}(s)$ として、



という再分解反応に要するエネルギー 9 eV 以上のエネルギーを照射することが好ましい。

また、前記第一電極活物質層または前記第二電極活物質層を形成する際に、前記基板の温度が前記固体電解質層の結晶化温度を超えないように、照射するエネルギーのパワーと前記基板からの排熱パワーを調整す

るのが好ましい。

前記第一電極活物質層または前記第二電極活物質層を構成する電極活物質が酸化物または窒化物の場合、蒸着雰囲気をそれぞれ酸素もしくは酸素イオンを含む雰囲気、または窒素もしくは窒素イオンを含む不活性ガス雰囲気にするのが好ましい。

(ii) 第2の製造方法

本発明に係る第2の製造方法は、第一集電体、第一電極活物質層、固体電解質層、第二電極活物質層および第二集電体を積層した電気化学素子の製造方法であって、

基板上において、前記第一電極活物質層を、前記第一電極活物質層を構成する原子、イオンまたはクラスターを前記第一集電体の表面へ蒸着させる製膜工程により形成し、

前記製膜工程において、前記第一電極活物質層を構成する原子、イオンまたはクラスターに、前記第一電極活物質層の組成により予め定めた強度を持つエネルギーを照射し、かつ前記基板の温度を前記第二電極活物質層の組成により予め定めた温度の範囲に維持することを特徴とする。

前記第一電極活物質層を構成する原子、イオンまたはクラスターに照射するエネルギーのキャリアが、電子または電磁波であるのが好ましい。

前記第一電極活物質層の結晶化温度が、第二電極活物質層の融点より高いのが好ましい。

また、前記第一電極活物質層を形成する際に、照射するエネルギーの強度E(eV)が、関係式(2)：

$$E_a \leq E \leq (70 \pm \alpha) \times (\rho_2 T_2)^{1/2}$$

(式中、 $-7 \leq \alpha \leq 7$ 、 E_a は第一電極活物質層の活性化工エネルギー(eV)、 ρ_2 は第二電極活物質層の上にある層(固体電解質層または集電体層)の密度(g/cm³)、 T_2 は第二電極活物質層の上にある層

(固体電解質層または集電体層) の厚さ (A)) を満たすのが好ましい。

また、前記第一電極活物質層を形成する際に、前記基板の温度が第二電極活物質層の融点を超えないように、照射するエネルギーのパワーと前記基板からの排熱パワーを調整するのが好ましい。

前記第一電極活物質層を構成する電極活物質が酸化物または窒化物の場合、蒸着雰囲気をそれぞれ酸素もしくは酸素イオンを含む雰囲気、または窒素もしくは窒素イオンを含む不活性ガス雰囲気にするのが好ましい。

(iii) 第3の製造方法

本発明に係る第3の製造方法は、第一集電体、第一電極活物質層、固体電解質層、第二電極活物質層および第二集電体を積層した電気化学素子の製造方法であって、

基板上において、前記固体電解質層を、前記固体電解質層を構成する原子、イオンまたはクラスターを前記第二集電体の表面へ蒸着させる製膜工程により形成し、

前記製膜工程において、前記固体電解質層を構成する原子、イオンまたはクラスターに、前記固体電解質層の組成により予め定めた強度を持つエネルギーを照射し、かつ前記第二電極活物質層の温度を前記第二電極活物質層の組成により予め定めた温度の範囲に維持することを特徴とする。

前記固体電解質層を構成する原子、イオンまたはクラスターに照射するエネルギーのキャリアが、電子または電磁波であるのが好ましい。

また、前記固体電解質層の結晶化温度が、第二電極活物質層の融点より高いのが好ましい。

また、前記固体電解質層を形成する際に、前記固体電解質層に対して照射するエネルギーの強度E (eV) が、関係式(3) :

$$E_a \leq E \leq (70 \pm \alpha) \times (\rho_s d_s)^{1/2}$$

(式中、 $-7 \leq \alpha \leq 7$ 、 E_a は固体電解質層の活性化エネルギー (eV)、 ρ_s は第二電極活物質層の密度 (g/cm^3)、 d_s は第二電極活物質層の格子定数 (Å)) を満たすのが好ましい。

また、前記固体電解質層を形成する際に、前記基板の温度が前記第二電極活物質層の融点を超えないように、照射するエネルギーのパワーと前記基板からの排熱パワーを調整するのが好ましい。

前記固体電解質層を構成する固体電解質が酸化物または窒化物の場合、蒸着雰囲気をそれぞれ酸素もしくは酸素イオンを含む雰囲気、または窒素もしくは窒素イオンを含む不活性ガス雰囲気にするのが好ましい。

ここで、本発明に係る製造方法において、前記電極活物質を構成する原子、イオンまたはクラスターに照射するエネルギーのキャリアは、電子または電磁波であるのが特に有効である。上述した従来技術におけるイオンの場合と異なり、電子の質量は原子に比べて極僅かで、被衝突原子を移動させる作用が小さいため、結晶欠陥を低減させることができる。また、イオン照射よりも約2桁大きな照射電流密度が容易に実現可能であることから、結晶欠陥が少ない結晶層の形成が可能になると考えられる。ただし、イオンの透過力に比べて電子の透過力のほうが強いことは留意しておく必要がある。

さらに、結晶質の電極活物質層を形成する一方で、固体電解質を非晶質に保つ必要があることから、固体電解質の温度をその結晶化温度以下に保つ必要がある。

第一電極活物質層、第二電極活物質層および固体電解質層に使用する材料の組み合わせに関しては、本発明は、電極活物質の結晶化温度が固体電解質の結晶化温度より高い場合に有効に適用可能である。

本発明において用いることのできる電極活物質層に使用する材料（電極活物質）で、前記条件に該当するものとしては、例えば、 LiMO_2 (M は Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 V)、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Co}_\alpha\text{N}$ 、 V_2O_5 、 Li_3N および $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ などが挙げられる。また、本発明において用いることのできる固体電解質としては、例えば窒化リン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、および $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 等などが挙げられる。

本発明においては、照射に使用する電子のエネルギーまたは光子のエネルギーに、上記式（1）～（3）を満足させることが好ましい。照射エネルギーを上記式（1）～（3）に規定する所定の値以下とすることにより、エネルギーが到達する範囲を、被照射面（基材）の最表層原子に限定することができる。一方、 E_a は、結晶化のために必要な再配列が起きるためのエネルギー（活性化工エネルギー）であり、通常数 $e\text{V} \sim 60\text{ eV}$ 程度であると考えられる。この活性化工エネルギーより大きなエネルギーを照射することによって、層を構成する原子が再配列可能な状態になる。

したがって、上記式（1）～（3）を満たすエネルギー E を照射することは、最表面のみに存在する原子の再配列を起こさせることになり、その最表面の下の層には直接エネルギーが伝達しないため、熱的ダメージを大幅に抑制することができる。

この方法は、結晶質の固体電解質を形成する場合にも同様に有効に作用する。例えば、上記第3の製造方法のように、 Li などの極めて融点が低い電極活物質層の上に、結晶質の固体電解質層としての $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ の結晶層を形成することも、本発明に係る上記第3の製造方法によって可能になる。

もちろん、 Li 層の上に結晶質固体電解質層または集電体層を形成し、

さらにその上に結晶質電極活物質を形成する場合でも、本発明を適用すれば、L1層を溶融させることなく確実に結晶質電極活物質を形成することができる。

また、本発明に係る製造方法は気体を活性化させる効果があるため、酸化物層または窒化物層を形成する場合に発生する酸素または窒素の欠損を抑制すべく、酸素またはチッ素を含む雰囲気を用いれば、酸素またはチッ素を積極的に層に導入することが可能である。結晶質の電極活物質層または固体電解質層で、雰囲気に含まれる酸素または窒素などを構成要素とする層を形成する場合には、エネルギー照射を用いることによって、雰囲気中の酸素またはチッ素をより活性なイオンまたはプラズマの状態にすことができ、得られる層における化学量論比を大幅に改善すことができ、また、積極的に異なる気体元素を層に導入することも可能である。

本発明に係る製造方法の特徴は、各層がその特性を損なわないように、基板の温度を管理する点にもある。固体電解質の結晶化を抑制するには、基板をその結晶化温度以下に保つことが重要であることは上述したとおりである。基板の温度は、基板に加えられるエネルギーと基板が外部に与えるエネルギーとの差で決定されるので、温度の実測値などに基づいて調整を行うことによって、基板の温度を固体電解質の結晶化温度以下に保つことが可能である。例えば、温度調整機能を有する材料を基板に密着させることなどが効果的である。

以下に、図面を参照しながら、本発明に係る電気化学素子の製造方法を説明する。図1および2は、本発明に係る電気化学素子の製造方法を実施するために用い得る設備の構造を模式的に示す図である。排気管8およびメインバルブ9を介して真空ポンプ（図示せず）に接続された真空容器11の内部には、基板ホルダ10に支持された被製膜基板1、蒸

着ソース 2 および 3 、電子ビーム蒸着ルツボ 4 、電子ビーム蒸着用電子銃 5 、基板表面温度測定用放射温度計 6 、雰囲気ガス導入口 7 、排気管 8 、対基板用電子源 21 、対クラスターおよび対ガス用電子源 22 、対基板用電子源用ガス導入管 23 、対クラスターおよび対ガス用電子源用ガス導入管 24 、対基板用プラズマ源 31 、対クラスターおよび対ガス用プラズマ源 32 、対基板用プラズマ源用ガス導入管 33 、対クラスターおよび対ガス用電子源用ガス導入管 34 、対基板用プラズマ源用ガス導入管 35 、対クラスターおよび対ガス用電子源用ガス導入管 36 、対基板用光源 41 、ならびに対クラスターおよび対ガス用光源 42 が備え付けられている。シャッター 12 は、蒸着ソース 2 および 3 、ならびにエネルギー照射装置 21 、 22 、 31 、 32 、 41 および 42 から、基板 1 を遮るような位置に設けられることが必要である。

図 2 に示す基板温度制御装置 13 は、基板の温度を制御することによって基板への熱ダメージを抑制しつつ、基板の表面に結晶膜を形成する場合に有効である。例えば、成膜速度を高く設定し、多くの材料を用い、多くのエネルギー照射を行う場合、基板温度制御装置 13 は主に冷却機能を発揮し、工業的利用の面で特に有効である。

プラズマ源 31 および 32 に導入するガスとしては、例えば、Ar 、 He 、 Ne および Xe などが挙げられる。これらの不活性ガスは、主として、熱フィラメントの劣化防止を目的とするものであり、プラズマにすることを目的とするものではない。また、プラズマガスは、上記層を構成する原子である O₂ または N₂ などのガスを導入管 35 および 36 から真空容器 11 内に供給し、このガスに電子を衝突させることによって発生させる。

光源 41 および 42 としては、短波長端が 12 ~ 62 nm の波長を有する光を発光し得る光源を使用するのが好ましい。一般的に、ガスがこ

の波長域の光を吸収するため、真空スパーク光源（ウラン陽極：15～40 nm）、およびレーザー誘起プラズマ光源などの、ガス放電現象を利用しない光源を使用する。

例えば、特開平8-287901号公報記載の重水素ランプは、重水素ガスの放電スペクトルを利用するものであるが、波長が90 nm以上（電子ボルト換算で13 eV以下）の光を発光し、またガス封入の必要性から窓材を必要とする。それにも関わらず、100 nm以下の短波長域において透明な材料は存在しないため、上記従来技術においても本発明においても、有効に用いることはできない。

本発明において有効に用いることのできる電極活物質（化合物）としては、例えば LiCO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 TiS_2 、 LiV_2O_5 、 $\text{Li}_{3-\alpha}\text{Co}_\alpha\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-\alpha}\text{Ni}_\alpha\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-\alpha}\text{Cu}_\alpha\text{N}$ 、および $\text{Li}_{3-\alpha}\text{Mn}_\alpha\text{N}$ などが挙げられる。

M_xO_y の組成式で示される電極活物質層を形成する場合は、金属Mまたは酸化物 $\text{M}_{x'}\text{O}_{y'}$ をソースとして用いる。 LiM_xO_y の組成式で示される電極活物質層の場合は、Liが金属の中では高い蒸気圧を有し、金属Mとの間に蒸気圧差が発生するため、金属Li、リチウム酸化物またはリチウム炭酸塩などをLi供給用ソースとして用い、金属Mまたは酸化物 $\text{M}_{x'}\text{O}_{y'}$ をM供給用ソースとして用いる。蒸着においては酸素欠損が発生するため、雰囲気ガス導入口7から供給する雰囲気ガスとして、不活性ガスに酸素を混合して得られる混合ガスを使用してもよい。不活性ガスとしては、例えばHe、Ar、Ne、XeおよびN₂などが挙げられる。

電極活物質層を蒸着法で形成する場合に使用するソースとしては、電極活物質そのものを用いてもよく、または、電極活物質層を構成する複数の元素もしくは化合物を用いてもよい。電極活物質が金属酸化物の場

合は、蒸着源に金属またはその酸化物を使用することができる。しかし、Liを含む化合物を用いる場合、Liの蒸気圧が他の金属の蒸気圧よりも高いため、蒸着源はLi化合物とその他の金属化合物というように複数に分けるほうが、安定して電極活物質層を形成するために好ましい。

電子ビームを用いる蒸着の場合、蒸着開始時における真空容器11内部は、雰囲気ガス導入口7からアルゴンガスを1~100 sccmで加えながら $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr程度の圧力に保持するのが好ましい。

以下に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

実験例 1

本実験例において作製したリチウム電池の構造を図3に示した。図3に示すように、ここで作製したリチウム電池には、カーボンで構成される第一電極活物質層52、Li₂S-SiS₂-Li₃PO₄で構成される固体電解質層53およびLiCoO₂で構成される第二電極活物質層54を具備させた。これらの層を電子ビーム蒸着法を用いて銅箔上に順次形成し、本発明に係る電気化学素子の製造方法に基づいてリチウム電池を製造した。第二電極活物質層54を形成する際の基板温度、第二電極活物質層54のX線回折パターンおよび前記基板温度を用いて作製したリチウム二次電池の充放電特性を評価し、その評価結果から本発明に係る電気化学素子の製造方法が有効であることを確かめた。

まず、厚さ15 μmの銅箔で構成される第一集電体51の上に、図6に示すように1.2 cm角矩形開口部を有するステンレス箔製のマスク81を設置し、押し出し成型カーボン材（日本カーボン（株）製のSEG-R）をソースとして用いて電子ビーム蒸着を行い、厚さ2 μmのカーボン層を形成した。

一ポンで構成される第一電極活物質層52を形成した。ここで、図6には銅箔で構成される第一集電体51上にマスク81を設置する様子を示した。図6の(a)には上面図を示し、図6の(b)には側面図を示した。このとき、 1×10^{-4} TorrのAr雰囲気を用い、照射電子ビームの加速電圧および電流は、それぞれ10kVおよび1A/cm²とした。

つぎに、第一の電極活物質層52の上に図7に示すように1.4cm角矩形開口部を有するステンレス箔製のマスク82を設置し、Li₂S-SiS₂-Li₃PO₄をターゲットとして用いてRFマグнетロンスパッタ法を行い、厚さ2μmのLi₂S-SiS₂-Li₃PO₄で構成される固体電解質層53を形成した。ここで図7には第一の電極活物質層52上にマスク82を設置する様子を示した。図7の(a)には上面図を示し、図7の(b)には側面図を示した。このとき、 1×10^{-2} TorrのAr雰囲気を用い、100mmΦのターゲットサイズおよび100Wの高周波出力を用いた。

さらに、固体電解質層53の上に、図8に示すように、1cm角矩形開口部を有するステンレス箔製のマスク83を設置し、Li₂OおよびCo₃O₄をソースとして用いて多源電子ビーム蒸着法を行い、厚さ1μmのLiCOO₂で構成される第二電極活物質層54を形成した。ここで、図8には固体電解質層53上にマスク83を設置する様子を示した。図8の(a)には上面図を示し、図8の(b)には側面図を示した。このとき、 1×10^{-4} TorrのAr50%および酸素50%の混合ガス雰囲気を用い(ガス供給管7から供給)、Li₂Oに対する電子ビームの加速電圧および電流をそれぞれ10kVおよび0.1A、Co₃O₄に対する電子ビームの加速電圧および電流をそれぞれ10kVおよび1Aとした。ソースと基板と距離は600mm、製膜のためのシャッター12の開放時間を60分間とした。第二電極活物質層54を形成する際の条

件を表1に示すように設定した。

なお、図1に示すように、基板に電子を照射する場合は基板照射用電子源21を用い、ガス導入管23からArを導入し、雰囲気に電子を照射する場合はクラスターおよびガス照射用電子源22を用い、ガス導入管24からArガスを導入した。

また、基板にプラズマを照射する場合は基板照射用プラズマ源31を用い、ガス導入管33からArを導入し、雰囲気にプラズマを照射する場合はクラスターおよびガス照射用プラズマ源32を用い、ガス導入管34からArを導入した。

さらに、基板に光を照射する場合は基板照射用光源41を用い、雰囲気に光を照射する場合は雰囲気照射用光源42を用いた。なお、電子源、プラズマ源、真空スパーク光源および重水素ランプそれぞれと基板との距離は100mmとした。なお、実験番号15においては、いずれの照射装置も使用しなかった（従来例）。

つぎに、第二電極活物質層54の上に、図9に示すように、1cm角矩形開口部を有するステンレス箔製のマスク84を設置し、Cuをソースとして用いて電子ビーム蒸着法を行い、厚さ3μmのCuで構成される第二集電体を形成した。ここで、図9には、第二電極活物質層54の上にマスク84を設置する様子を示した。図9の(a)には上面図を示し、図9の(b)には側面図を示した。このとき、 1×10^{-4} TorrのAr雰囲気を用い、電子ビームの加速電圧および電流はそれぞれ10kVおよび1A/cm²とした。このようにしてリチウム二次電池を作製した。

[評価]

①第二電極活物質層について

第二電極活物質層54を形成する際の基板最高温度(℃)および第二

電極活物質層 5 4 の X 線回折パターンにおける半値半幅 (deg) を測定した。

表 1 に、第二電極活物質層 5 4 の形成条件および評価結果を示した。なお、表 1 において、「パワー」とは、電子照射の場合は電子加速電圧および電子電流をいい、プラズマ照射の場合は加速電圧およびイオン電流をいい、光照射の場合は発光波長および出力をいう。

表 1 に示したように、実験番号 1、3 および 5 を実施中には、赤外線放射温度計 6 を用いて測定した基板の表面温度が 350°C を超えた。また、実験番号 1 ~ 7、9 および 11 においては、LiCoO₂で構成される第二電極活物質層の [003]、[101] および [104] の回折信号の半値半幅は 0.2° 以下であった。一方、実験番号 8、10、12、13 および 15 においては、ブロードな信号しか観測できなかった。

②リチウム二次電池について

上述のように作製したリチウム二次電池の充放電特性を評価した。得られた電池を、環境温度 20°C および 0.2 C レート（第一電極活物質層の質量に基づく電池の理論容量 (LiCoO₂ は 150 mAh/g) を 5 時間で充電できる電流値) の条件で 4.2 V まで充電し、引き続き 2 C レート（電池の理論容量を 1/2 時間で放電できる電流値）で 3.0 V まで放電させた。5 サイクル目の第一電極活物質の単位重量当たりの放電容量を表 1 に示した。また、図 10 に 5 サイクル目の放電曲線を示した。

X 線回折パターンから、比較的結晶性に優れた第一電極活物質層が得られていると予測されるも実験のうち、実験番号 1 ~ 6 の放電容量は良好であったが、実験番号 7、9 および 11 の放電容量は減少していた。この場合、容量の減少は、加速電圧 200 V の電子が照射されたことによって固体電解質層 5 3 の温度が上昇したため、固体電解質層 5 3 結晶

化が誘起され、イオン伝導度が低下したことによると考えられる。実験番号8、10、12、13および14においては容量が大幅に低下しているが、これは LiCoO_2 で構成される第二電極活性物質層の結晶度が低かったことによるものと考えられる。

表 1

第二電極活性物質層54形成条件					評価結果			
	照射源 対象	照射 バーワー	雾囲気	照射源 (流量)	基板 温度 (℃)	XRD 半値幅 (deg)	容量 (mAh/g)	
1 電子	基板	40V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	265	0.10	124	
2 電子	雾囲気	40V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	240	0.11	123	
3 7°ラジア	基板	40V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	260	0.12	119	
4 7°ラジア	雾囲気	40V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	243	0.10	125	
5 光 (真空λλ°-ケ光源)	基板	15~40nm (80W)	Ar+0 ₂	—	240	0.12	118	
6 光 (真空λλ°-ケ光源)	雾囲気	15~40nm (80W)	Ar+0 ₂	—	220	0.10	123	
7 電子	基板	200V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	354	0.09	68	
8 電子	基板	10V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	160	1.50	55	
9 電子	雾囲気	200V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	360	0.09	72	
10 電子	雾囲気	10V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	150	1.80	40	
11 7°ラジア	基板	200V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	355	0.08	70	
12 7°ラジア	基板	10V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	152	1.85	62	
13 光 (重水素ラジア)	基板	250~400nm (80W)	Ar+0 ₂	—	170	2.00	38	
14 光 (重水素ラジア)	雾囲気	250~400nm (80W)	Ar+0 ₂	—	162	1.85	42	
15 なし	—	—	Ar+0 ₂	—	89	—	10	

実験例 2

本実験例においては、第二電極活物質層 5 4 を形成する際の照射源導入ガスとして酸素を使用することの効果を調べた。

第二電極活物質層 5 4 を形成する際に表 2 に示す条件に設定した他は、実験例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

なお、実験番号 1 6 および 1 7 においては、それぞれガス導入管 2 3 および 3 3 から 5 s c c m の流量で Ar ガスを導入し、ガス供給管 7 および 3 5 から Ar 50% および O₂ 50% の混合ガス (10 s c c m) を供給し、雰囲気圧力を 1×10^{-2} Torr に調整した。

また、実験番号 1 8 および 1 9 においては、それぞれガス導入管 2 3 および 3 3 から 5 s c c m の流量で Ar ガスを導入し、ガス供給管 7 および 3 5 から Ar 50% および O₂ 50% の混合ガス (10 s c c m) を供給し、雰囲気圧力を 1×10^{-2} Torr に調整した。

さらに、実験例 1 と同様にして、厚さ 3 μm の Cu で構成される第二集電体 5 5 を形成し、リチウム二次電池を作製した。

[評価]

① 第二電極活物質層の組成について

本実験例において形成した第一電極活物質層 5 4 の組成分析を、ICP 赤外線発光分光分析により行った。実験番号 1 8 および 1 9 の Li : Co : O 原子比は 1 : 1 : 2 に近いが、実験番号 1 6 および 1 7 の場合は O の比率が 1.7 程度と酸素が少し欠損している傾向にあることが分かった。被膜表面に酸素または酸素イオンが存在することが、層の酸素欠損の防止策として有効であることが分かった。

また、実験番号 1 6 および 1 7 に顕著な差が見られなかったことから、実験番号 1 7 の電子照射の場合にも実験番号 1 7 の場合と同様に酸素が活性な状態となり、得られる層の構成原子として取り込まれ易くなるこ

とが確認できた。

②リチウム二次電池について

また、得られたリチウム二次電池の充放電特性を、実験例1と同様にして評価した。結果を表2に示した。

実験番号16および17の結果は良好であったが、実験番号18および19では容量が減少しており、酸素欠損が電池特性に影響を与えたものと考えられた。

表2

	第二電極活物質層54形成条件					評価結果			
	照射源 方向	照射 パワーレ	霧囲気	照射源 導入ガス	Li:Co:O原子比			容量 (mAh/g)	
					Li	Co	O		
16	電子	基板	40V, 2A	Ar	Ar+O ₂	0.96	1.00	2.01	125
17	フロス'マ	基板	40V, 2A	Ar	Ar+O ₂	0.98	1.00	1.98	125
18	電子	基板	40V, 2A	Ar	Ar	1.10	1.00	1.70	106
19	フロス'マ	基板	40V, 2A	Ar	Ar	1.05	1.00	1.76	95

実験例3

$\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ で構成される固体電解質層53の上に LiCO_2 で構成される第二電極活物質層54を形成する場合に、照射した電子の加速電圧を表3に示す値に変更した。このときの基板温度、X線回折信号の半値半幅、および最終的に得られたりチウム二次電池の充放電特性の結果を表3に示した。なお、条件は実験例1と同様にした。また、照射エネルギーの電流値はすべての場合において2Aとした。

表3から、照射電子の加速電圧の上昇とともに、X線回折信号の半値半幅は一貫して小さくなり結晶性が向上していることがわかった。これ

に対して、電池容量は基板温度300℃以下の範囲では、加速電圧の上昇とともに向上するが、基板温度が300℃を超えるあたりから低下する傾向が見られた。これは、加速電圧の上昇にともなって照射エネルギーが増大して、基板温度が上昇したことによって、固体電解質の結晶化が起きイオン伝導度が減少したからであると考えられた。照射するエネルギーの増大の対策として、基板から排熱する手段を取る必要があることが示唆された。

表 3

	電子加速 電圧(V)	基板温度 (℃)	X R D 半値半幅(deg)	容 量 (mAh/g)
20	5	121	3.10	12
21	10	160	1.70	55
22	20	205	0.60	90
23	30	228	0.25	101
24	40	265	0.10	124
25	50	281	0.10	126
26	90	314	0.10	115
27	100	319	0.10	107
28	110	322	0.10	98
29	200	354	0.09	68

実験例 4

本実験例においては、固体電解質層53を構成する材料としてLi₂O-V₂O₅-SiO₂を用い、第二電極活性物質層54の形成条件を表4に示すとおりとした他は、概ね実験例1と同様な実験を行った。

厚さ $1.5\mu\text{m}$ の銅箔で構成される第一集電体51上に、押し出し成型カーボン材（日本カーボン株式会社製SEG-R）をソースとして用いて電子ビーム蒸着を行い、厚さ $2.2\mu\text{m}$ のカーボンで構成される第一電極活物質層52を形成した。このとき、 $1\times10^{-4}\text{Torr}$ のArガス雰囲気を用い、照射電子ビームの加速電圧および電流はそれぞれ 10kV および 1A とした。

つぎに、第一電極活物質層52の上に、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ をターゲットとして用いて高周波マグнетロンスパッタ法を行い、厚さ $2\mu\text{m}$ の $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ で構成される固体電解質層53を形成した。このとき、 $1\times10^{-2}\text{Torr}$ のArガス雰囲気を用い、ターゲットサイズを $100\text{mm}\phi$ とし、高周波出力を 100W とした。

つぎに、固体電解質層53の上に、 Li_2O および NiO_2 をソースとして用いて多源電子ビーム蒸着法を行い、厚さ $1\mu\text{m}$ の LiNiO_2 層で構成される第二電極活物質層54を形成した。ただし、ここでは、 $1\times10^{-4}\text{Torr}$ のAr 50%および酸素50%の混合ガス雰囲気を用い、 Li_2O に対する電子ビームの加速電圧および電流はそれぞれ 10kV および 0.08A とし、 NiO_2 に対する電子ビームの加速電圧および電流はそれぞれ 10kV および 0.9A とした。

第二電極活物質層54の形成条件は表4に示すとおりとし、また、実験例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[評価]

第二電極活物質層54の形成条件および評価結果を表4に示した。表4からわかるように、実験番号36、38および40を実施中に赤外線放射温度計6による表面温度が 350°C を超えた。また、実験番号30～36、38および40では LiNiO_2 の[003]、[101]および[104]の回折信号の半値半幅が 0.4° 以下であった。一方、実

験番号 37、39 および 41～43 ではブロードな信号しか観測できなかつた。

また、電池の放電容量を、放電を 2.5 V まで行った他は、実験例 1 と同様にして測定した。5 サイクル目の第一電極活物質重量当たりの放電容量を表 4 に示した。また、図 11 に 5 サイクル目の放電曲線を示した。

X 線回折パターンから、比較的結晶性に優れた第二電極活物質層 54 がえられていると予測される実験番号の内、実験番号 30～35 の容量はほぼ同一で良好であったが、実験番号 36、38 および 40 の容量は減少していた。容量の減少は、加速電圧 200 V の電子が照射されたことによって固体電解質層 54 の温度が上昇したため、固体電解質層 54 の結晶化が誘起されてイオン伝導度が低下したことによるものと考えられた。実験番号 37、39 および 41～43 の容量が大幅に低下しているが、これは LiNiO_2 で構成される第二電極活物質層 54 の結晶度が低かったものによると考えられた。

表 4

第二電極活物質層54形成条件						評価結果		
	照射源	対象	パワー	雰囲気	照射源導入方々 (流量)	基板温度 (°C)	XRD半幅 (deg)	容量 (mAh/g)
30 電子		基板	32V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	205	0.22	142
31 電子	霧囲気	32V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	198	0.25	141	
32 7° ラン°	基板	32V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	215	0.23	131	
33 7° ラン°	霧囲気	32V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	216	0.23	145	
34 光 (真空λλ° - ク光源)	基板	15~40nm (70W)	Ar+0 ₂	—	—	203	0.32	139
35 光 (真空λλ° - ク光源)	霧囲気	15~40nm (70W)	Ar+0 ₂	—	—	200	0.29	141
36 電子	基板	200V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	350	0.10	105	
37 電子	基板	10V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	158	1.69	92	
38 電子	霧囲気	200V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	355	0.09	106	
39 電子	霧囲気	10V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	152	1.82	90	
40 7° ラン°	基板	200V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	358	0.08	102	
41 7° ラン°	基板	10V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	148	2.05	88	
42 光 (重水素ラン°)	基板	250~400nm (80W)	Ar+0 ₂	—	—	166	1.80	85
43 光 (重水素ラン°)	霧囲気	250~400nm (80W)	Ar+0 ₂	—	—	164	1.60	90

実験例 5

本実験例では、図3に示す構造を有し $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ で構成される第一電極活物質層52、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{Ni}_{0.36}$ で構成される固体電解質層53、 LiMn_2O_4 で構成される第二電極活物質層54、およびCuで構成される第二集電体55を有するリチウム二次電池を作製した。これらの層を、電子ビーム蒸着法および熱蒸着法を用いて銅箔上に順次形成し、概ね実験例1と同様にしてリチウム二次電池を製造した。

まず最初に、厚さ $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔で構成される第一集電体51の上に、 Li_2O および TiO_2 をソースとして用いて多源電子ビーム蒸着を行い、厚さ $2.5\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ で構成される第一電極活物質層52を形成した。このとき、 $1 \times 10^{-4}\text{ Torr}$ のAr+酸素（混合比1:1）雰囲気を用い、 Li_2O に対する電子ビームの加速電圧および電流をそれぞれ 10 kV および 0.1 A とし、 TiO_2 に対する電子ビームの加速電圧および電流をそれぞれ 10 kV および 1 A とした。

つづいて、上述の第一電極活物質層52の上に、 Li_3PO_4 をターゲットとして用いて高周波マグネットロンスパッタ法を行い、厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{Ni}_{0.36}$ で構成される固体電解質層53を形成した。このとき、 $1 \times 10^{-2}\text{ Torr}$ の N_2 ガス雰囲気を用い、ターゲットサイズを $100\text{ mm}\phi$ とし、高周波出力を 100 W とした。

固体電解質層53の上に、 Li_2O および MnO_2 をソースとして用いて多源電子ビーム蒸着法を行い、厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の LiMn_2O_4 で構成される第二電極活物質層54を形成した。 $1 \times 10^{-4}\text{ Torr}$ のAr 50%、酸素50%の混合ガス雰囲気を用い、 Li_2O に対する電子ビームの加速電圧および電流をそれぞれ 10 kV および 0.1 A とし、 MnO_2 に対する電子ビームの加速電圧および電流をそれぞれ 10 kV および 1 A とした。上記プロセスにおけるパターニングは実験例1と同様に行った。

また、実験例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[評価]

第二電極活物質層54の形成条件および評価結果を表5に示した。表5からわかるように、実験番号50、52および54を実施中に赤外線放射温度計6による表面温度が350°Cを超えた。また、実験番号44～50、52および54においてはLiMnO₂の[111]の回折信号の半値半幅が0.2°以下であった。一方、実験番号51、53および55～57ではブロードな信号しか観測できなかった。

また、電池の放電容量を、充電を3.1Vまで行い、放電を1.5Vまで行った他は、実験例1と同様にして測定した。5サイクル目の第一電極活物質重量当たりの放電容量を表5に示した。また、図12に5サイクル目の放電曲線を示した。

X線回折パターンから、比較的結晶性に優れた第二電極活物質層54がえられていると予測される実験番号の内、実験番号44～49の容量はほぼ同一で良好であったが、実験番号50、52および54の容量は減少していた。容量の減少は、加速電圧200Vの電子が照射されたことによって固体電解質層54の温度が上昇したため、固体電解質層54の結晶化が誘起されてイオン伝導度が低下したことによるものと考えられた。実験番号51、53および55～57の容量が大幅に低下しているが、これはLiMnO₂で構成される第二電極活物質層54の結晶度が低かったものによると考えられた。

表 5

照射源	照射 対象	パワ一	霧 围 気		照射源 (流 量)	導 入 力 又 (流 量)	基 板	XRD (deg)	評価結果	容量 (mAh/g)
			霧 围 気	基 板						
44 電子	基板	45V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	278	0.10	96			
45 電子	霧 围 気	45V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	261	0.14	90			
46 7° ラン° 7	基板	45V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	270	0.12	94			
47 7° ラン° 7	霧 围 気	45V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	259	0.13	94			
48 光 (真空λλ° - ク光源)	基板	15~40nm (80W)	Ar+0 ₂	—	—	242	0.12	95		
49 光 (真空λλ° - ク光源)	霧 围 気	15~40nm (80W)	Ar+0 ₂	—	—	224	0.16	88		
50 電子	基板	200V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	350	0.09	61			
51 電子	基板	10V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	163	1.50	52			
52 電子	霧 围 気	200V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	361	0.09	63			
53 電子	霧 围 気	10V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	147	1.80	50			
54 7° ラン° 7	基板	200V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	355	0.08	62			
55 7° ラン° 7	基板	10V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	155	1.85	48			
56 光 (重水素ラン°)	基板	250~400nm (80W)	Ar+0 ₂	—	—	180	2.00	44		
57 光 (重水素ラン°)	霧 围 気	250~400nm (80W)	Ar+0 ₂	—	—	167	1.85	45		

実験例 6

本実験例においても、概ね実験例 1 の実験番号 1 ~ 6 と同様の実験を行った。また、同様にリチウム二次電池を作製した。

厚さ $15 \mu\text{m}$ の銅箔で構成される第一集電体 5 1 の上に、 Li_3N および Co をソースとして用いて電子ビーム蒸着を行い、 厚さ $1.4 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{3-\alpha}\text{Co}_{\alpha}\text{N}$ で構成される第一電極活物質層 5 2 を形成した。このとき α は $0.2 \leq \alpha \leq 0.6$ を満たすのが好ましく、 なかでも α は 0.4 となるのが特に好ましかった。このとき、 1×10^{-4} Torr の N_2 ガス雰囲気を用い、 Li_3N に対する電子ビームの加速電圧および電流をそれぞれ 10 kV および 0.25 A とし、 Co に対する電子ビームの加速電圧および電流をそれぞれ 10 kV および 1 A とした。また、 基板照射用電子源 2 1 で電子を照射しながら製膜を行った。基板照射用電子源 2 1 の条件については、 電子加速電圧を 40 V 、 電子電流を 2 A 、 ガス導入管 2 3 からの窒素流量を 5 sccm とした。

つぎに、 第一電極活物質層 5 4 の上に $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ をターゲットとして用いて高周波マグнетロンスパッタ法を行い、 厚さ $2 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ で構成される固体電解質層 5 3 を形成した。このとき、 1×10^{-2} Torr の Ar ガス雰囲気を用い、 ターゲットサイズを $100 \text{ mm} \phi$ 、 高周波出力を 100 W とした。

さらに、 固体電解質層 5 3 の上に、 バナジウムをソースとして用いて電子ビーム蒸着法を行い、 厚さ $4 \mu\text{m}$ の V_2O_5 で構成される第二電極活物質層 5 4 を形成した。この第二電極活物質層 5 4 の形成においては、 1 cm 角の正方形孔が開いたステンレス製マスク（厚さ $20 \mu\text{m}$ ）を固体電解質層 5 3 の上に密着させて設置し、 $\text{c}-\text{V}_2\text{O}_5$ 層を 1 cm 角の矩形状に形成した。このとき、 1×10^{-4} Torr の Ar および O_2 の混合ガス（ $1 : 1$ ）雰囲気を用い、 バナジウムに対する電子ビームの加速電

圧および電流をそれぞれ2010kVおよび1Aとした。

つぎに、上記によって形成された1cm角の矩形形状の第二電極活物質層54の上に、Cuをソースとして用いて電子ビーム蒸着法を行い、厚さ3μmのCuで構成される第二集電体55を形成した。このとき、1cm角の正方形開口部を有するステンレス製マスク（厚さ20μm）を固体電解質層53の上に密着させて設置し、第二電極活物質層54の上にCuで構成される第二集電体55を重ねた状態で、第二集電体55を1cm角の矩形形状に形成した。この際、 1×10^{-4} TorrのArガス雰囲気を用い、電子ビームの加速電圧および電流をそれぞれ10kVおよび1Aとした。このようにしてリチウム二次電池を作製した。

[評価]

第二電極活物質層54の形成条件およびその評価を、実験例1と同様に行った。結果を表6に示した。表6に示すように実験番号59、61および63を実施中に赤外線放射温度計6による表面温度が350℃を超えた。また、実験番号58～64、66および68においては、 V_2O_5 の[200]、[221]および[240]などの回折信号の半値半幅が0.2度以下であった。一方、実験番号65、67および69～71ではプロードな信号しか観測できなかった。

また、得られたリチウム二次電池を、環境温度20℃、0.2Cレート（電池の理論容量を5時間で充電できる電流値）で3.2Vまで充電し、2Cレート（電池の理論容量を1/2時間で放電できる電流値）で1.5Vまで放電させた。5サイクル目の第二電極活物質重量当たりの放電容量を表6に示した。また、図13に5サイクル目の放電曲線を示した。

X線回折パターンから、比較的結晶性に優れた第一電極活物質がえられている実験番号の内、実験番号58～63はほぼ同一で良好であった。

が、実験番号 6 4、6 6 および 6 8 では容量が減少していた。この容量の減少は、加速電圧 200 V の電子が照射されたことによって固体電解質層 5 4 の温度が上昇し、固体電解質層 5 4 の結晶化が誘起されてイオン伝導度が低下したことによると考えられた。実験番号 6 5、6 7 および 6 9 ~ 7 1 では大幅に電流容量が低下している。これは $C - V_2O_5$ で構成される第二電極活物質層 5 4 の結晶性が不充分であったことに起因すると考えられた。

表 6

第二電極物質層54形成条件				評価結果			
照射源	照射対象	パワー	雰囲気	照射源 導入ガス (流量)	基板 温度 (°C)	XRD 半値幅 (deg)	容量 (mAh/g)
58 電子	基板	40V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	263	0.11	6.31
59 電子	雰囲気	40V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	245	0.12	6.19
60 フラスク	基板	40V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	259	0.12	6.22
61 フラスク	雰囲気	40V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	249	0.10	6.50
62 光 (真空入射-ケ光源)	基板	15～40nm (80W)	Ar+0 ₂	—	240	0.12	6.23
63 光 (真空入射-ケ光源)	雰囲気	15～40nm (80W)	Ar+0 ₂	—	225	0.11	6.34
64 電子	基板	200V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	357	0.09	4.80
65 電子	基板	10V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	166	1.60	4.30
66 電子	雰囲気	200V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	363	0.09	4.85
67 電子	雰囲気	10V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	150	1.90	4.13
68 フラスク	基板	200V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	359	0.09	4.73
69 フラスク	基板	10V, 2A	Ar+0 ₂	Ar(5sccm)	158	1.85	4.19
70 光 (重水素ランプ)	基板	250～400nm (80W)	Ar+0 ₂	—	173	2.05	3.80
71 光 (重水素ランプ)	雰囲気	250～400nm (80W)	Ar+0 ₂	—	161	1.87	4.08

実験例 7

本実験例においては、 $c - V_2O_5$ で構成される第一電極活物質層 5 2 と、 $Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4$ で構成される固体電解質層 5 3 と、 $Li_{3-\alpha}Co_\alpha N$ で構成される第二電極活物質層 5 4 と、 Cu で構成される第二集電体 5 5 とを有し、図 3 に示す構造を有するリチウム二次電池を作製した。これらの層を電子ビーム蒸着法およびスパッタ法を用いて銅箔で構成される第一集電体 5 1 上に順次形成した。

まず、厚さ $15 \mu m$ の銅箔で構成される第一集電体 5 1 の上に、バナジウムをソースとして用いて電子ビーム蒸着を行い、厚さ $4 \mu m$ の $c - V_2O_5$ で構成される第一電極活物質層 5 2 を形成した。このとき、 1×10^{-4} Torr の Ar および O₂ の混合ガス雰囲気（混合比 1 : 1）を用い、バナジウムに対する電子ビームの加速電圧および電流を、それぞれ 10 kV および 1 A とし、基板照射用電子源 2 1 で電子を照射しながら製膜を行った。基板照射用電子源 2 1 の条件は、電子加速電圧を 40 V、電子電流を 2 A、ガス導入管 2 3 からの Ar 流量を 5 sccm とした。

つぎに、第一電極活物質層 5 2 の上に $Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4$ をターゲットとして用いて高周波マグнетロンスパッタ法を行い、厚さ $2 \mu m$ の $Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4$ で構成される固体電解質層 5 3 を形成した。このとき、 1×10^{-2} Torr の Ar ガス雰囲気を用い、ターゲットサイズを 100 mm φ、高周波出力を 100 W とした。

さらに、固体電解質層 5 3 の上に、 Li_3N および Co をソースとして用いて多源電子ビーム蒸着法を行い、厚さ $1.4 \mu m$ の $Li_{3-\alpha}Co_\alpha N$ で構成される第二電極活物質層 5 4 を形成した。この形成においては、1 cm 角の正方形孔が開いたステンレス製マスク（厚さ $20 \mu m$ ）を固体電解質層 5 3 の上に密着させて設置し、 $Li_{3-\alpha}Co_\alpha N$ で構成される第二電極活物質層 5 4 を 1 cm 角の矩形状に形成した。 α は $0 < \alpha \leq 2$

≤ 0.6 が好ましく、なかでも $\alpha = 0.4$ となるのが良かった。このとき、 1×10^{-4} Torr の N₂ガス霧囲気を用い、Li₃Nに対する電子ビームの加速電圧および電流をそれぞれ 10 kV および 0.25 A とし、Coに対する電子ビームの加速電圧および電流をそれぞれ 10 kV および 1 A とした。

つぎに、上記によって形成された 1 cm 角の矩形形状の第二電極活物質層 54 の上に、Cu をソースとして用いて電子ビーム蒸着法を行い、厚さ 3 μm の Cu で構成される第二集電体 55 を形成した。このとき、1 cm 角の正方形開口部を有するステンレス製マスク（厚さ 20 μm）を固体電解質層 53 の上に密着させて設置し、第二電極活物質層 54 の上に Cu で構成される第二集電体 55 を重ねた状態で、第二集電体 55 を 1 cm 角の矩形状に形成した。このとき、 1×10^{-4} Torr の Ar ガス霧囲気を用い、電子ビームの加速電圧および電流を、それぞれ 10 kV および 1 A とした。このようにしてリチウム二次電池を作製した。

[評価]

第二電極活物質層 54 の形成条件およびその評価を、実験例 1 と同様にして行った。結果を表 7 に示した。表 7 に示すように実験番号 78、80 および 82 を実施中に赤外線放射温度計 6 による表面温度が 350 °C を超えた。また、実験番号 72～78、80 および 82においては、Li_{3-a}Co_aN の [100]、[101] および [110] などの回折信号の半値半幅が 0.2 度以下であった。一方、実験番号 79、81 および 83～85 ではプロードな信号しか観測できなかった。

また、得られたリチウム二次電池を、環境温度 20 °C、0.2 C レート（電池の理論容量を 5 時間で充電できる電流値）で 3.2 V まで充電し、2 C レート（電池の理論容量を 1/2 時間で放電できる電流値）で 1.5 V まで放電させた。5 サイクル目の第二電極活物質重量当たりの

放電容量を表7に示した。

X線回折パターンから、比較的結晶性に優れた第一電極活物質がえられている実験番号の内、実験番号72～77はほぼ同一で良好であったが、実験番号78、80および82では容量が減少していた。この容量の減少は、加速電圧200Vの電子が照射されたことによって固体電解質層54の温度が上昇し、固体電解質層54の結晶化が誘起されてイオン伝導度が低下したことによると考えられた。実験番号79、81および83～85ではほとんど電流を取り出すことができなかった。これは、Li_{3-a}Co_aNで構成される第二電極活物質層54の結晶性が不充分であったことに起因すると考えられた。

7

第二電極活物質層54形成条件								評価結果			
	照射源	照射対象	パワー	雰囲気	導入ガス (流量)	照射源 (流量)	基板 温度 (℃)	XRD 半値半幅 (deg)	容量 (mAh/g)		
72	電子	基板	40V, 2A	N ₂	N ₂ (5sccm)	26.8	0.17	650			
73	電子	霧圧気	40V, 2A	N ₂	N ₂ (5sccm)	24.6	0.14	660			
74	フラス ⁷	基板	40V, 2A	N ₂	N ₂ (5sccm)	25.7	0.12	675			
75	フラス ⁷	霧圧気	40V, 2A	N ₂	N ₂ (5sccm)	24.8	0.15	653			
76	光 (真空 λm ⁸ - A° 光源)	基板	15~40nm (70W)	N ₂	—	23.5	0.16	656			
77	光 (真空 λm ⁸ - A° 光源)	霧圧気	15~40nm (70W)	N ₂	—	23.0	0.15	645			
78	電子	基板	200V, 2A	N ₂	N ₂ (5sccm)	35.4	0.11	560			
79	電子	基板	10V, 2A	N ₂	N ₂ (5sccm)	16.6	1.60	490			
80	電子	霧圧気	200V, 2A	N ₂	N ₂ (5sccm)	35.9	0.10	562			
81	電子	霧圧気	10V, 2A	N ₂	N ₂ (5sccm)	15.0	1.90	457			
82	フラス ⁷	基板	200V, 2A	N ₂	N ₂ (5sccm)	35.6	1.02	505			
83	フラス ⁷	基板	10V, 2A	N ₂	N ₂ (5sccm)	16.1	1.85	463			
84	光 (重水素ランプ ⁹)	基板	250~400nm (80W)	N ₂	—	17.0	2.05	442			
85	光 (重水素ランプ ⁹)	霧圧気	250~400nm (80W)	N ₂	—	16.4	1.87	449			

実験例 8

本実験例においては、2個の単位電池が積層されて構成されたリチウム二次電池を作製した。

ここで作製したリチウム二次電池の構造を図4に示した。図4に示すように、このリチウム二次電池は、まず、ステンレス箔で構成される第一集電体61、LiCO₂で構成される第一電極活物質層62、窒化リン酸リチウムで構成される固体電解質層63、金属リチウムで構成される第二電極活物質層64、およびNiで構成される第二集電体65を具備する。さらに、前記リチウム二次電池は、金属リチウムで構成される第二電極活物質層66、窒化リン酸リチウムで構成される固体電解質層67、LiCO₂で構成される第一電極活物質層68、およびCuで構成される第一集電体69を具備する。

メタルマスクなどを用い、電子ビーム蒸着法、スパッタ法およびドライバターニングを併用することによって、これらの層を上記の順序で積層し、図2に示す設備を用いて2スタック電池を形成した。

ここで、図2に示す装置は図1に示す装置と概ね同じであるが、基板温度を制御する機構13を付加的に有しており、この機構13は、本実験例においては、基板の裏面温度を140℃に保つように主として冷却効果を発揮させて動作させた。機構13は、冷却時に油冷し、加熱時に電気ヒータによって加熱する機能を有し、外部の制御機器と組合せて使用される。

まず、厚さ1μmのLiCO₂で構成される第一電極活物質層62を、Cu箔で構成される第一集電体61の上に、電子ビーム蒸着を用いて形成した。このとき、ソースとしては金属Liおよび金属Coを用い、これらを同時に蒸発させることによって行った。第一電極活物質層62の形成においては、1cm角の正方形孔を有するステンレス製マスク（厚

さ $20\text{ }\mu\text{m}$) をCu箔で構成される第一集電体61の上に密着させて置き、LiCO₂で構成される第一電極活物質層62を1cm角の矩形状で形成した。 $1\times 10^{-4}\text{ Torr}$ のAr 50%および酸素50%の混合ガス雰囲気を用い、金属Liに対する電子ビームの加速電圧および電流はそれぞれ10kVおよび0.02Aとし、金属Coに対する電子ビームの加速電圧および電流はそれぞれ10kVおよび0.2Aとした。ソースから基板までの距離は200mmとし、製膜のためのシャッター開放時間は5分間とした。

第一電極活物質層62の形成と同時に、表8に示す条件に設定した。なお、ガス導入管23からのAr 50%および酸素50%の混合ガス流量は50sccmとした。また、実験番号96においては、エネルギー照射装置を使用しなかった。

つぎに、Li₃PO₄をターゲットとして用いRFマグнетロンスパッタ法を窒素雰囲気中で行い、厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の窒化リン酸リチウムで構成される固体電解質層63を形成した。このとき $1\times 10^{-2}\text{ Torr}$ のArガス雰囲気を用いて、ターゲットサイズを100mmΦ、高周波出力を100W、成膜時間を32時間とした。また、正方形孔が開いたステンレス製マスク(厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$)を第一電極活物質層62および第一集電体61の上に可能な限り密着させて設置することにより、LiCO₂で構成される第一電極活物質層62の上を完全に固体電解質層63で覆った。

固体電解質層63の上に、抵抗加熱蒸着法を用いて厚さ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のLiで構成される第二電極活物質層64を形成した。この際、正方形孔を有するステンレス製マスク(厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$)を、窒化リン酸リチウムで構成される固体電解質層63およびCuで構成される第一集電体61の上に可能な限り密着させて設置し、Liで構成される第二電極活物質

層 6 4 を、第一電極活物質層 6 2 の上を覆いかつ固体電解質層 6 3 の上からはみ出さないように形成した。

つぎに、取り出し電極を兼ねる厚さ 0. 5 μm の金属 Ni で構成される第二集電体 6 5 を形成し、厚さ 0. 5 μm の金属 Li で構成される第三電極活物質層 6 6 、および厚さ 2 μm の窒化リン酸リチウムで構成される固体電解質層 6 7 を形成した後、厚さ 2 μm の LiCoO₂ で構成される第四電極活物質層 6 8 を形成した。

第四電極活物質層 6 8 を形成する際の条件は、第一電極活物質層 6 2 を形成する際の条件と同一とした。さらに、厚さ 3 μm の Cu で構成される第三集電体 6 9 を形成した。第三集電体 6 9 は取り出し電極を兼ねており、図 4 に示すように、同一の極性を有する第一集電体 6 1 と電気的に接続した。しかし、対極である第二電極活物質層 6 4 、第二集電体 6 5 および第三電極活物質層 6 6 との接触がないようにする必要があった。各プロセス条件での成膜中の基板の最高到達温度を表 8 に示した。

得られたりチウム二次電池を、環境温度 20 °C で、0. 2 C レート（第一電極活物質層の質量に基づく電池の理論容量を 5 時間で充電できる電流値）で 4. 2 V まで充電し、2 C レート（電池の理論容量を 1 / 2 時間で放電できる電流値）で 3. 0 V まで放電した。5 サイクル目の第一電極活物質重量当たりの放電容量を表 8 に示した。

表 8 には第四電極活物質層 6 8 形成時の基板の最高到達温度、および得られたりチウム二次電池の正極活物質重量当たりの容量を示した。第四電極活物質層 6 8 形成時の最高到達温度が 200 °C 以下の範囲では、結晶化が不足していることに起因するであろうと考えられる XRD 信号および容量の低下が認められた。また、375 °C では、加熱に起因すると考えられる容量の低下が認められ、その間の温度域では十分に高い容量が確保できた。

ここで特に注目すべきは、300Vまでの照射エネルギーによれば、充分な容量が得られ、300Vを超える照射エネルギーによれば容量が低下する点であった。

実験番号1～85においては、200Vの加速電圧で容量の低下が認められたのに対し、実験番号86～94においては、300Vの加速電圧においても高い容量が保された。これは、機構13の基板温度制御機能によって、作製されつつある第四電極活物質層の表面の温度をより高く保持するとともに、基板の近くに位置する当該層の内部の温度をより低く保持することができ、固体電解質層の結晶化を抑制することができたためであると考えられた。

なお、加速電圧の300Vは、 LiCoO_2 の密度5.06 g/cm³、および LiCoO_2 の[003]面方向の格子定数4Åを式(1)および式(2)に代入してえられる値($E_1 = 310 \text{ eV}$)に近い値とした。加速電圧が上限値 E_1 に近づき、または超えると、照射エネルギーが最表層原子よりも下の部分に存在した固体電解質層67に直接到達し、固体電解質層67のイオン伝導度が低下すると考えられた。

表 8

	第一電極活物質層 6 2 形成条件		評価結果		
	電子加速電圧 (V)	照射電流 (A)	基板温度 (°C)	XRD 半値半幅 (deg)	容量 (mAh/g)
86	10	7	153	—	58
87	40	10	170	0.25	105
88	70	20	194	0.20	112
89	100	20	212	0.18	120
90	130	20	235	0.16	122
91	160	20	269	0.16	121
92	200	20	301	0.12	123
93	250	20	335	0.10	121
94	300	20	358	0.10	121
95	350	20	375	0.09	89
96	—	—	140	—	23

実験例 9

本実験例においては、Li 負極を付けた上に結晶質固体電解質を形成した。図 3 に示す構造を有し、Cu で構成される第一集電体 5 1、Li で構成される第一電極活物質層 5 2、c-Li₃PO₄-Li₄SiO₄ で構成される結晶性の固体電解質層 5 3、c-V₂O₅ で構成される第二電極活物質層 5 4 (c- は結晶質を示す)、および Cu で構成される第二集電体 5 5 を具備するリチウム二次電池を作製した。

これらの層を、図2に示す装置を用いるとともに、メタルマスクなどを用い、電子ビーム蒸着法およびドライバターニングを併用しながら順次積層し、リチウム二次電池を作製した。

厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のCu箔で構成される第一集電体51の上に、Liをソースとして用いて抵抗加熱蒸着法を行って、厚さ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のLiで構成される第一電極活物質層52を形成した。この第一電極活物質層52の上に、 Li_3PO_4 、LiおよびSiをソースとして用いて三源電子ビーム蒸着を行い、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ で構成される結晶質の固体電解質層53を形成した。ここで、蒸着用電子ビームの条件としては、加速電圧 10 kV 、 10 mA (Li)、 120 mA (Si)および 80 mA (Li_3PO_4)を用い、そのときの雰囲気をArおよび酸素の混合ガス(混合比50:50)とした。

さらに、固体電解質層53の形成と同時に、基板温度を制御するための機構13を稼動させ、基板の裏面温度を 100°C に保持しつつ、表9に示す条件に設定した。なお、ガス導入管23からのArと酸素の混合ガス(混合比50:50)の流量を 50 sccm とした。

表9には、固体電解質層53形成時における基板表面の最高到達温度を示した。また、形成した固体電解質53をXRDで観察したところ、実験番号97~99ではごく小さなピークを無数に確認することができたが、実験番号101においては確認することができなかった。

固体電解質層53の上に、Vをソースとして用いて電子ビーム蒸着法を行い、厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{c}-\text{V}_2\text{O}_5$ で構成される第二電極活物質層54を形成した。第二電極活物質層54形成の際には、基板照射用電子源21を使用し、そのときの動作条件については、電子加速電圧を 40 V 、電子電流を 2 A 、ガス導入管23からのArおよび酸素の混合ガス(50:50)の流量を 5 sccm とした。ソースと基板の距離は 600 mm

とし、製膜のためのシャッターの開放時間は60分間とした。

上述のように形成された1cm角の矩形状の第二電極活物質層54の上に、Cuをソースとして用いて電子ビーム蒸着法を行い、厚さ3μmのCuで構成される第二集電体55を形成し、図3に示す構造を有するリチウム二次電池を作製した。形成に際しては、1cm角の正方形孔を有するステンレス製マスク（厚さ20μm）を固体電解質層53の上に密着させて置き、Cuで構成される第二集電体55を、第二電極活物質層54の上に重なった状態で1cm角の矩形状に形成した。このときの雰囲気は 1×10^{-4} TorrのAr、照射電子ビームの加速電圧と電流はそれぞれ10kVおよび1Aとした。

得られたリチウム二次電池の充放電特性を前述の実験例で述べた方法に準じて測定し、結果を表9に示した。これによれば、基板表面の最高到達温度が170℃より高い場合に短絡現象が確認された。放電後に短絡した電池を切断してその断面を観察したところ、Liで構成される第一電極活物質層52が全くない部分があり、Liがない部分とある部分の境界付近で固体電解質層53に亀裂が発生していることが認められた。これは、固体電解質層53を形成する際に基板の温度が上昇したことによって、Liで構成される第一電極活物質層52が一時的に溶融してその厚さにバラツキが発生し、充放電に伴う膨張収縮による形状変化が歪となって固体電解質層53に亀裂を発生させ、短絡パスを形成したものと考えられた。

なお、短絡した実験番号100の電子照射装置の加速電圧250Vは、式(5)および式(6)に固体電解質層53の密度2.5g/cm³および格子定数4Åを代入して得られる値($E_3 = 220$ V)よりも高い値であった。したがって、実験番号100の短絡は、Liで構成される第一電極活物質層52にエネルギーが直接到達し、第一電極活物質層52

が溶融してLi自体の表面張力によって凝集したため、その厚さが均一に保持されなかつたためであると考えられた。

表9

	固体電解質層53 形成条件		評価結果		
	電子加速電圧 (V)	照射電流 (A)	基板温度 (°C)	XRD信号	容量 (mAh/g)
97	100	20	209	あり	58
98	150	20	215	あり	89
99	200	20	240	あり	86
100	250	20	278	あり	短絡
101	—	—	140	なし	15

実験例10

本実験例では、図3に示す構造を有し、かつCu箔で構成される第一集電体51、Liで構成される第一電極活物質層52、 $c-Li_3PO_4-Li_4SiO_4$ で構成される固体電解質層53、 $c-V_2O_5$ で構成される第二電極活物質層54、およびCuで構成される第二集電体55を具備するリチウム二次電池を作製した。

これらの層を、図2に示す装置を用いて、この順序でメタルマスクなどを用いて電子ビーム蒸着法およびドライパターニングを併用しながら順次積層してリチウム二次電池を作製した。

まず最初に、厚さ15μmのCu箔で構成される第一集電体51の上

に、Liをソースとして用いて抵抗加熱蒸着法を行い、厚さ0.5μmのLiで構成される第一電極活物質層52を形成した。つぎに、この上に、Li₃PO₄、LiおよびSiをソースとして用いて三源電子ビーム蒸着を行い、結晶質のLi₃PO₄-Li₄SiO₄で構成される固体電解質層53を形成した。ここで、蒸着用電子ビームの条件としては、加速電圧10kV、10mA(Li)、120mA(Si)および80mA(Li₃PO₄)を用い、そのときの雰囲気をArと酸素の混合ガス(混合比50:50)とした。

さらに、固体電解質層53の形成と同時に、基板温度を制御するための機構13を稼動させ、基板の裏面温度を100℃に保ちつつ、基板照射用電子源21の電子加速電圧を100V、電子電流を20A、ガス導入管23からのArおよび酸素の混合ガス(混合比50:50)の流量を50sccmとした。

固体電解質層53の上に、LiおよびCoをソースとして用いて二源電子ビーム蒸着法を行い、厚さ2μmのLiCoO₂で構成される第二電極活物質層54を形成した。雰囲気は1×10⁻⁴TorrのAr50%、酸素50%の混合ガス(ガス供給管7から供給)を用い、Liに対する電子ビームの加速電圧および電流はそれぞれ10kVおよび0.1Aとし、Co₃O₄に対する電子ビームの加速電圧および電流はそれぞれ10kVおよび1Aとした。第二電極活物質層54を形成する際に、基板温度を制御するための機構13を作動させることによって、基板裏面温度を100℃に保持し、表10に示す条件を用いた。また、ガス導入管23からのArおよび酸素の混合ガス(混合比50:50)の流量は50sccmとした。なお、実験番号196においては、エネルギー照射を行わなかった。ソースと基板の距離は200mm、製膜のためのシャッターの開放時間は5分間とした。

第二電極活物質層 5 4 の形成中の基板表面の最高到達温度を表 1 0 に示した。上述のようにして形成した 1 c m 角の矩形状の第二電極活物質層 5 4 の上に、 Cu をソースとして用いて電子ビーム蒸着法を行い、 厚さ $3 \mu\text{m}$ の Cu で構成される第二集電体 5 5 層を形成し、 図 3 に示す構造を有するリチウム二次電池を作製した。この形成に際しては、 1 c m 角の正方形孔を有するステンレス製マスク（厚さ $20 \mu\text{m}$ ）を固体電解質層 5 3 の上に密着させて置き、 第二集電体層 5 5 を、 第二電極活物質層 5 4 の上にが重なった状態で 1 c m 角の矩形状に形成した。このとき、 $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ の Ar ガス雰囲気を用い、 照射電子ビームの加速電圧および電流はそれぞれ 10 kV および 1 A とした。

得られた電池の充放電特性を前述の実施例で述べた方法に準じて測定し、 結果を表 1 0 に示した。これによれば、 実験番号 1 0 2 ~ 1 0 6 のリチウム二次電池は、 ほとんど同じ高い容量を有していた。これは、 式 (3) および式 (4) によって定義される値 ($E_2 = 15000 \text{ eV}$) が極めて高く、 設備的に簡単に実現しないものだからであると考えられた。

表 10

	第二電極活物質層 5 4 形成条件		評価結果		
	電子加速電圧 (V)	照射電流 (A)	基板温度 (°C)	XRD信号	容量 (mAh/g)
102	200	20	263	あり	123
103	250	20	302	あり	126
104	300	20	322	あり	124
105	350	20	351	あり	122
106	—	—	100	なし	5

なお、上記実験例においては、電子ビーム蒸着法のみを製膜の主たる手段として用いたが、エネルギー効率（一般的には1%以下）などの経済的問題をクリアすれば、真空スパークなどの軟X線領域の光源も技術的には有効に用いることができる。

上記実験例においては電極活物質としてLiCO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、Li_{3-a}Co_aN、V₂O₅またはLi(Li_{1/3}Ti_{5/3})O₄を用いたが、結晶性を要求する電極活物質であれば、本発明において有効に適用することができる。同様に、低融点電極活物質としてはLiを用いたが、これ以外のもので同程度の融点のものにも有効に作用する。

また、照射するエネルギー源としてはプラズマ、電子、または光（紫外線）をそれぞれ単独で用いたが、これらのうちの複数のエネルギー源を同時に使用することも可能である。また、蒸着のソース材料および雰囲気ガスも、上記実験例に限定されるものではない。

さらに固体電解質としては、窒化リン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ - Li_3PO_4 、または $1.7\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ を用いたが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。集電体を構成する材料としては、 Li と直接反応しない良導体であればよく、例えば Cu 、 Ni およびステンレスなどの金属を用いることができる。その他の金属も使用可能である。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、電極活物質層を形成する際に、プラズマ、電子または光などの形で、基板にダメージを与えない大きさのエネルギーを電極活物質層が形成される表面に加えることによって、最表面付近の原子に再配列のためのエネルギーを与えることができ、基板にダメージを与えないで結晶化した電極活物質層を形成することができる。

この際の温度の上昇は、冷却パワー密度の調整することによって充分に制御することができ、冷却パワー密度と照射パワー密度とのバランスによって抑制することができる。そして、これにより、プロセス中に基板が受ける熱ダメージを抑制することができ、固体電解質層のイオン伝導度の低下、および Li などの低融点物質の溶融を抑制することができる。さらに、各種の層が形成される面に接する雰囲気に酸素または酸素イオンを添加しておくことによって、得られる層の酸素欠損を防止することができる。

請 求 の 範 囲

1. 積層した第一集電体、第一電極活物質層、固体電解質層、第二電極活物質層および第二集電体を含む電気化学素子の製造方法であって、

前記第一電極活物質層、前記第二電極活物質層または前記固体電解質層を構成する原子、イオンまたはクラスターを、前記第一電極活物質層、前記第二電極活物質層または前記固体電解質層の組成に応じて予め定められたエネルギーを有する電子または電磁波を照射しながら前記基板上に供給することにより、前記第一電極活物質層、前記第二電極活物質層または前記固体電解質層を形成する製膜工程を具備することを特徴とする電気化学素子の製造方法。

2. 前記電子または電磁波を前記基板の表面に照射することを特徴とする請求の範囲第1項記載の電気化学素子の製造方法。

3. 前記電子または電磁波を前記原子、イオンまたはクラスターに照射することを特徴とする請求の範囲第1項記載の電気化学素子の製造方法。

4. 前記製膜工程において形成される層の結晶化温度が、当該形成される層以外の層の結晶化温度または融点より高いことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電気化学素子の製造方法。

5. 前記製膜工程において形成される層以外の層の温度を、その組成に応じて予め定められた範囲に維持することを特徴とする請求の範囲第1項記載の電気化学素子の製造方法。

6. 前記基板の温度が、前記製膜工程において形成される層以外の層の結晶化温度または融点を超えないように、前記エネルギーの強度および前記基板からの排熱を調整することを特徴とする請求の範囲第1項記載の電気化学素子の製造方法。

7. 前記製膜工程において形成される層を構成する化合物が酸化物また

は窒化物の場合、蒸着雰囲気をそれぞれ酸素もしくは酸素イオンを含むガス雰囲気、または窒素もしくは窒素イオンを含む不活性ガス雰囲気にすることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電気化学素子の製造方法。

8. 前記第一電極活物質層および第二電極活物質層が結晶質であり、前記固体電解質層が非晶質であることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の電気化学素子。

FIG. 1

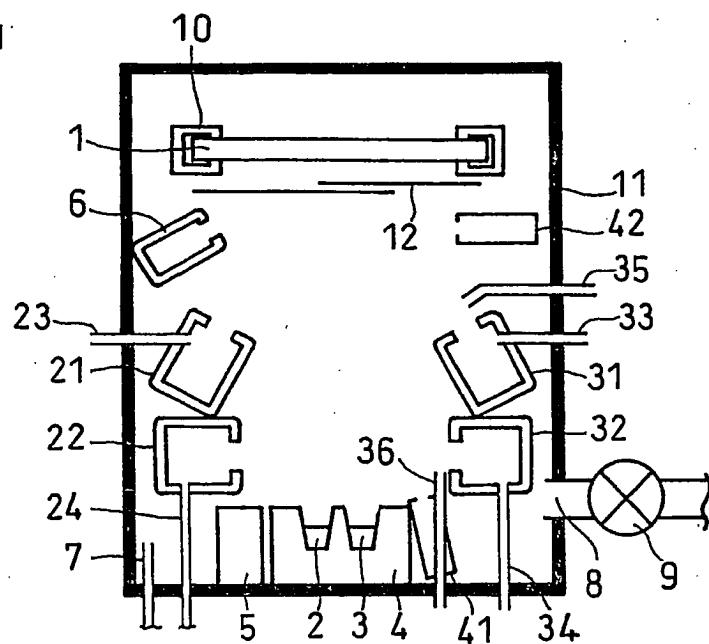
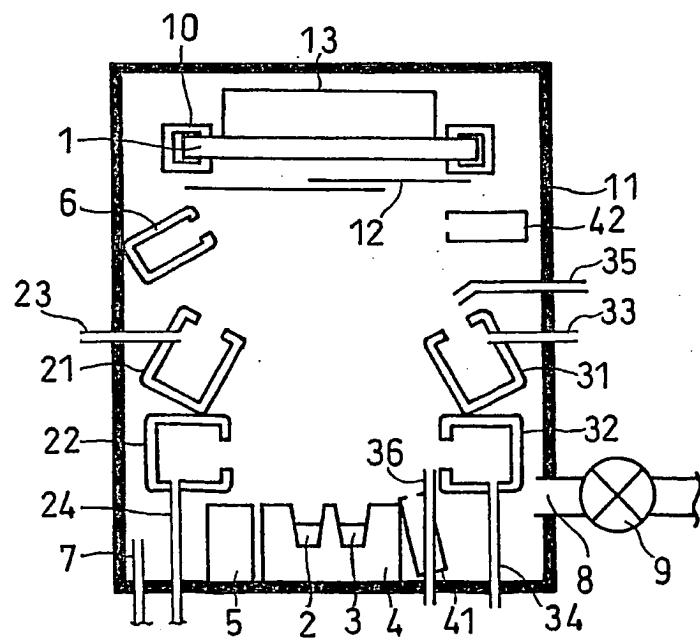


FIG. 2



2/9

FIG. 3

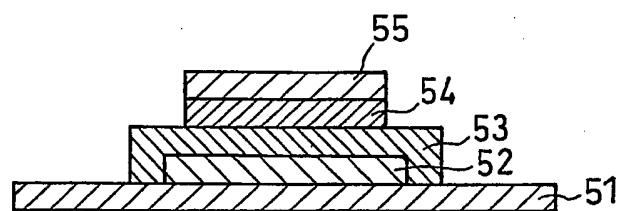


FIG. 4

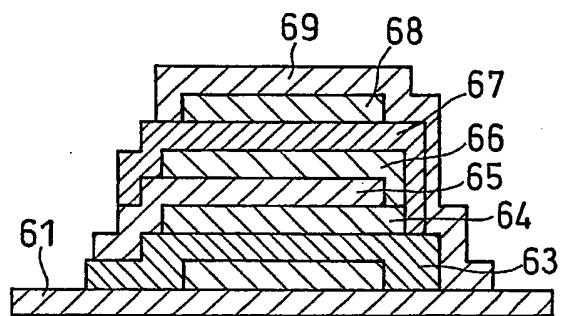
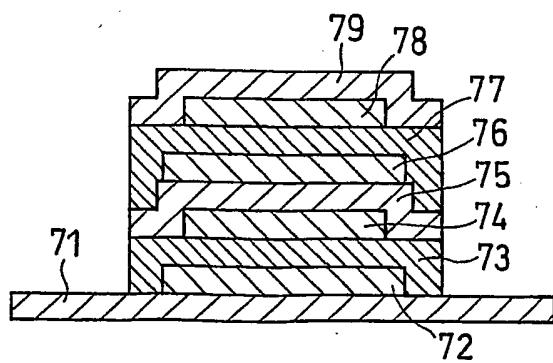


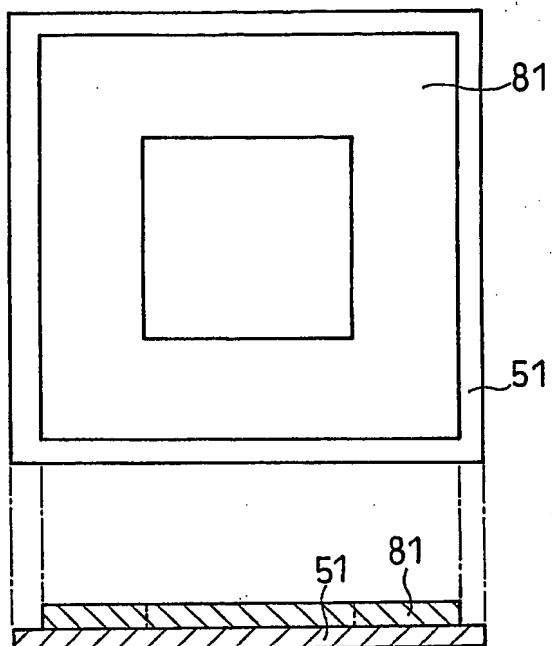
FIG. 5



3/9

FIG. 6

(a)



(b)

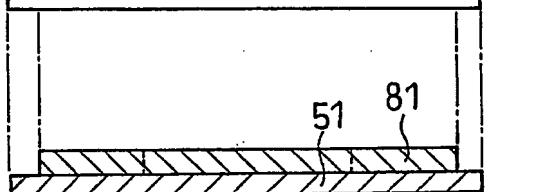
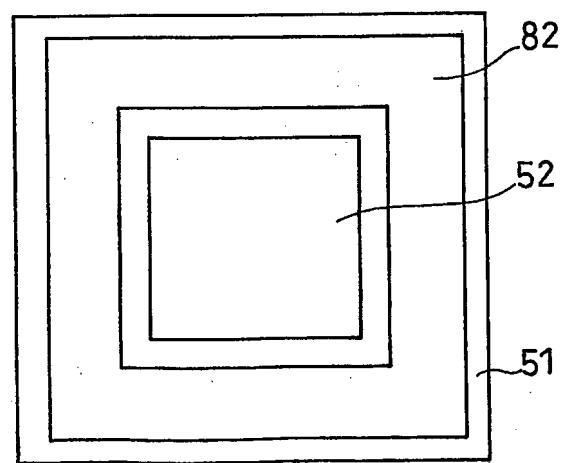
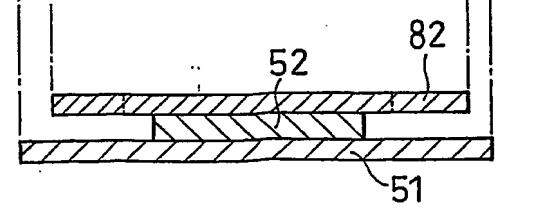


FIG. 7

(a)



(b)



4/9

FIG. 8

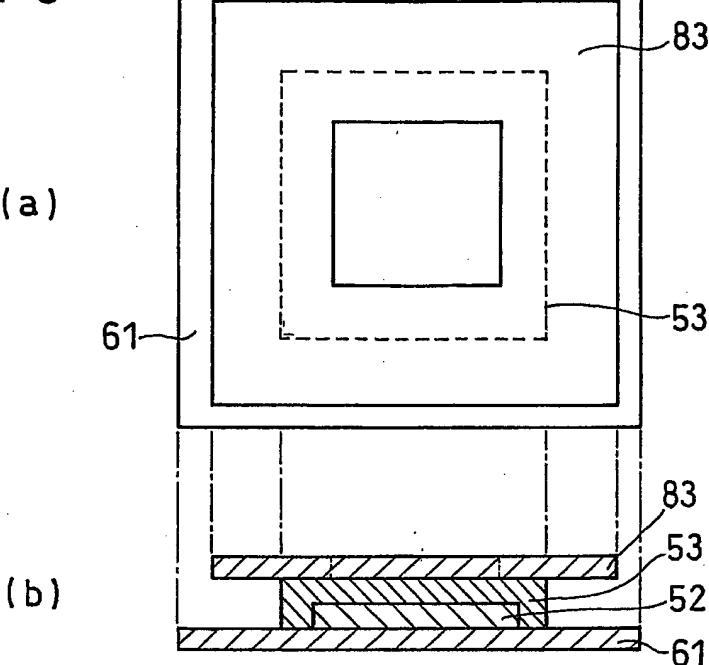
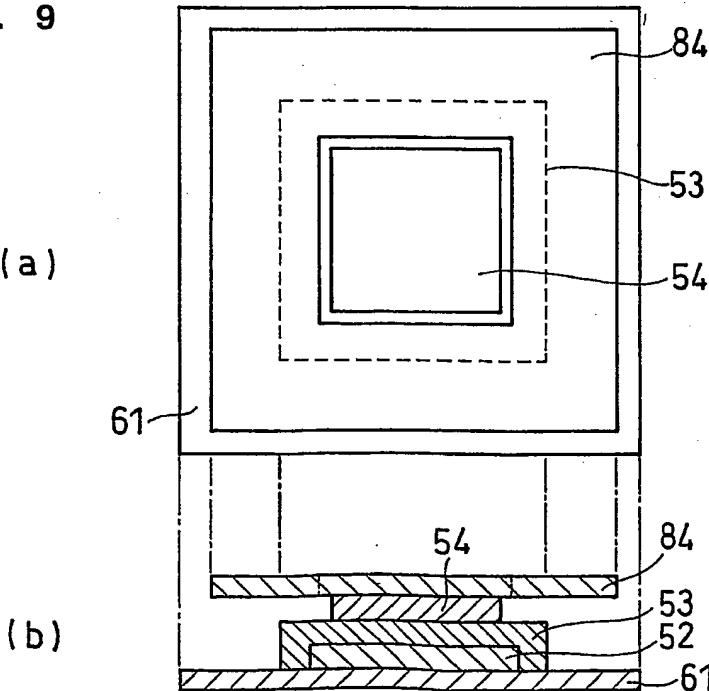


FIG. 9



5/9

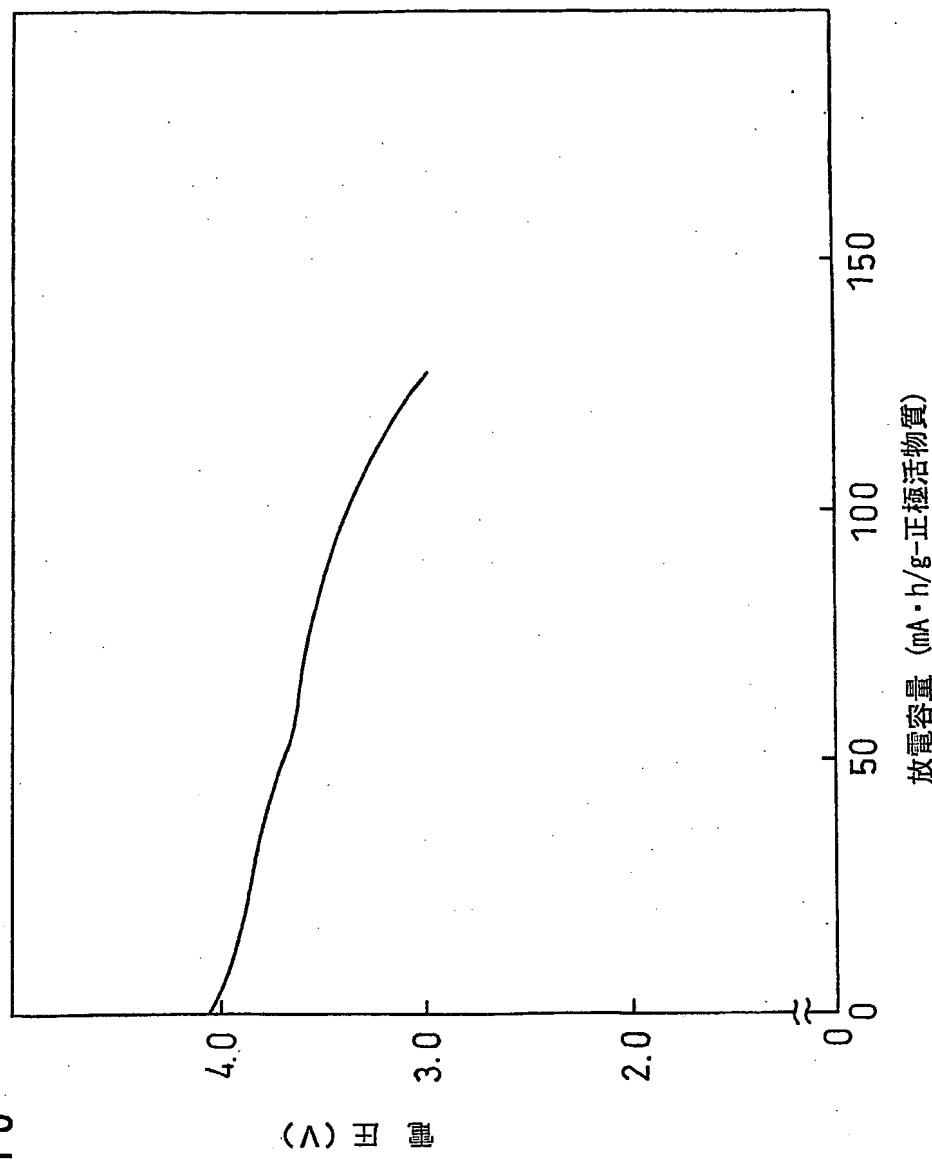


FIG. 10

(A) 図

放電容量 (mA·h/g-正極物質)

6/9

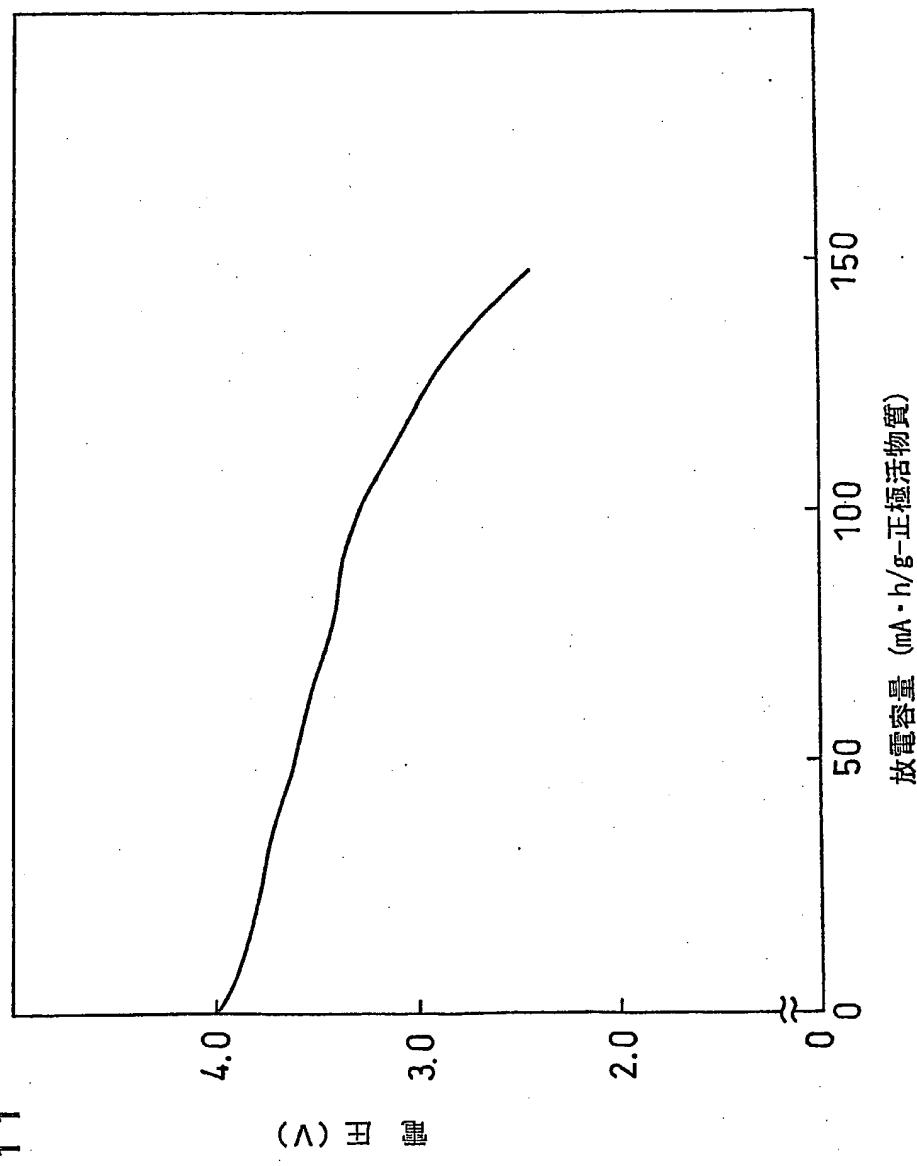


FIG. 11

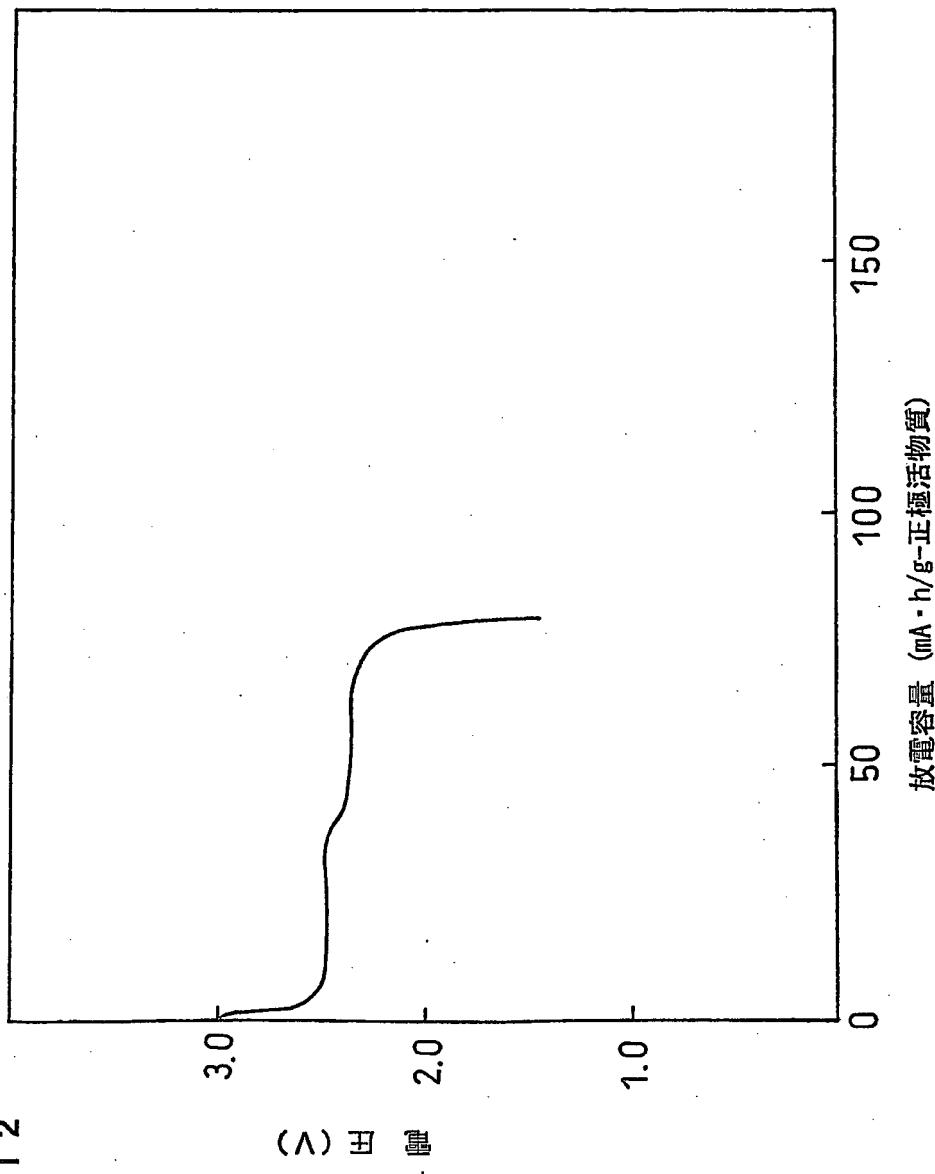


FIG. 12

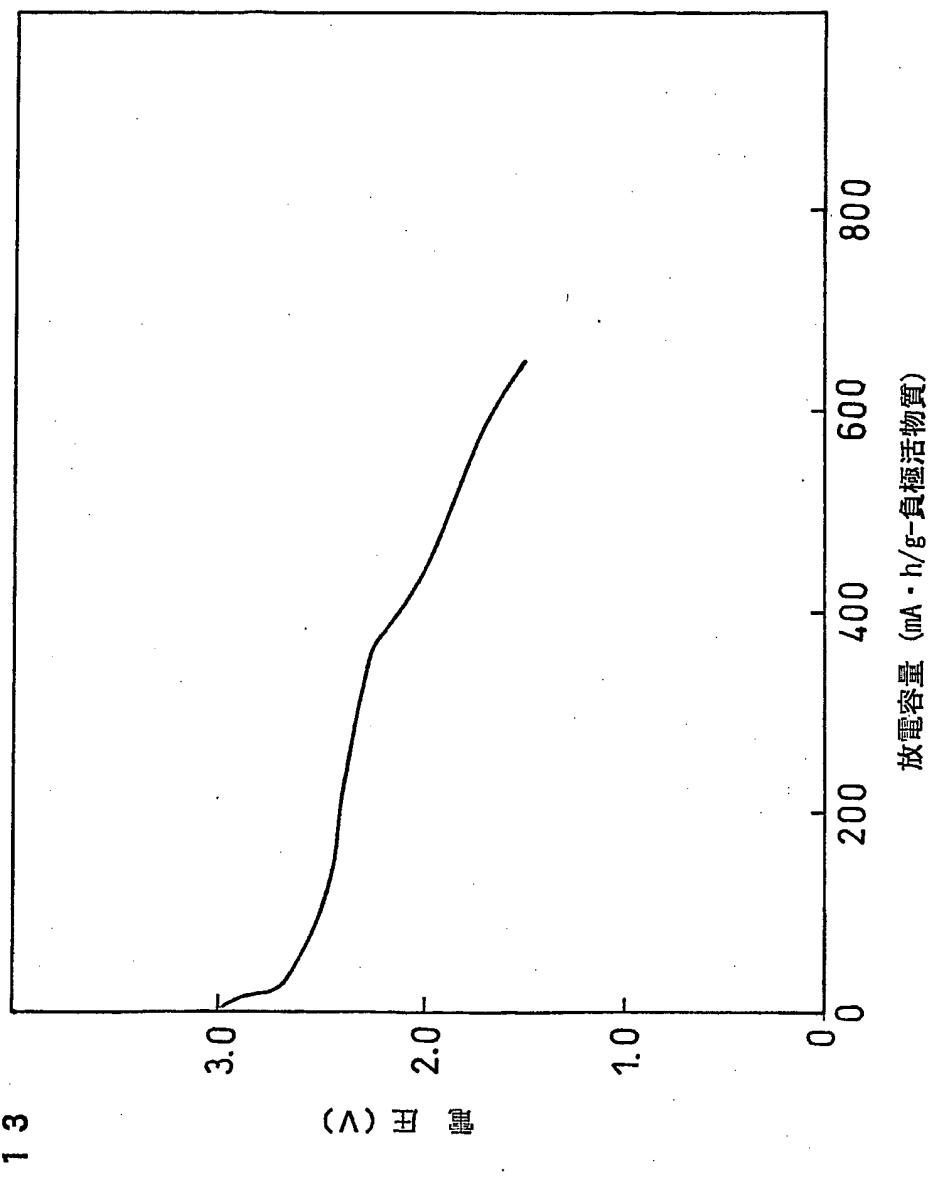
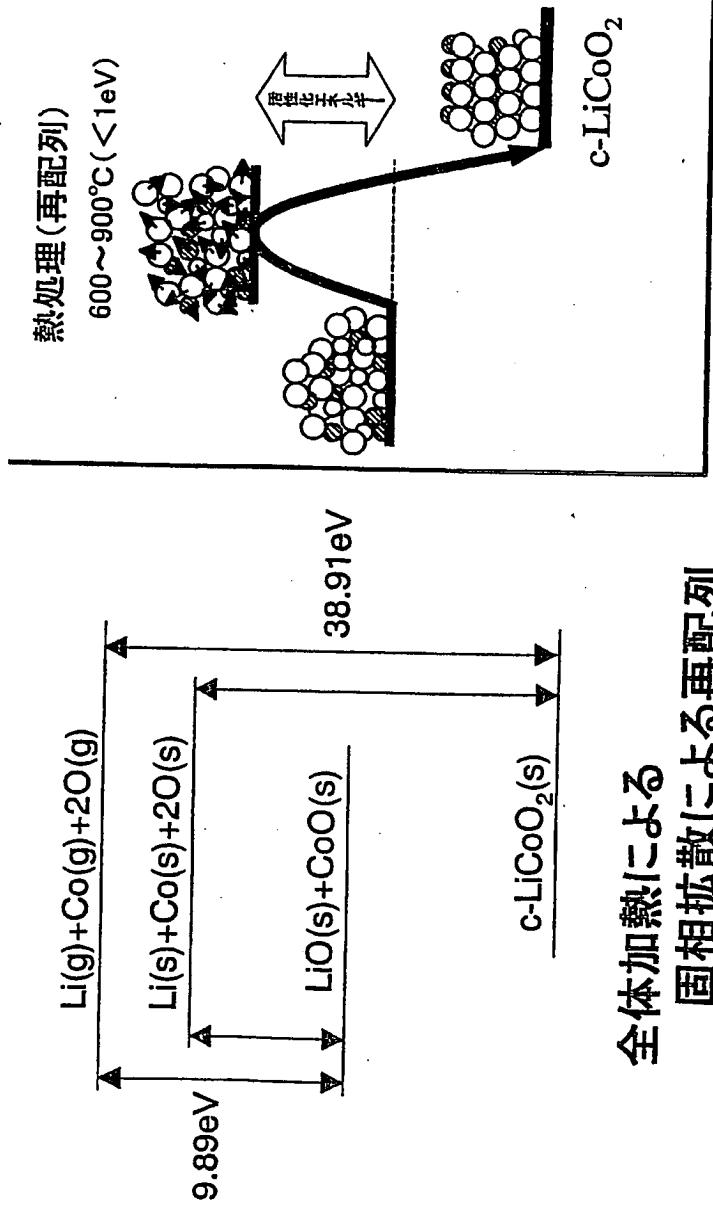


FIG. 13

FIG. 14

LiCoO₂の結晶化モデル



全体加熱による
固相拡散による再配列

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M10/40, C23C14/04, H01B1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M10/40, C23C14/04, H01B1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-284130 A (NEC Corp.), 23 October, 1998 (23.10.98), Claims 1, 3; Par. Nos. [0023] to [0026] (Family: none)	1-8
Y	US 6066417 A (Samsung Display Devices Co., Ltd.), 23 May, 2000 (23.05.00), Column 1 & JP 11-73993 A Par. No. [0002]	1-8
Y	JP 8-45338 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 16 February, 1996 (16.02.96), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0005], [0008] (Family: none)	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 30 October, 2002 (30.10.02)	Date of mailing of the international search report 12 November, 2002 (12.11.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08897

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4474686 A (Hitachi, Ltd.), 02 October, 1984 (02.10.84), Claim 1; column 1, lines 6 to 11 & EP 104936 A1 & JP 59-60814 A Claim 1; page 1, column 2	1-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/08897

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' H01M 10/40, C23C 14/04, H01B 1/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' H01M 10/40, C23C 14/04, H01B 1/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-284130 A (日本電気株式会社), 1998.10.23, 請求項 1, 3, 【0023】～【0026】 (ファミリーなし)	1～8
Y	US 6066417 A (Samsung Display Devices Co., Ltd.), 2000.05.23, 第1欄 & JP 11-73993 A, 【0002】	1～8
Y	JP 8-45338 A (三菱重工株式会社), 1996.02.16, 請求項 1, 【0001】, 【0005】, 【0008】 (ファミリーなし)	1～8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.10.02

国際調査報告の発送日

12.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

天野 齐

4 X 3132

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3434

C(続き) 関連すると認められる文献	引用文献の カテゴリー*	関連する 請求の範囲の番号
US 4474686 A(Hitachi, Ltd.), 1984. 10. 02, 請求項1, 第1欄第6行～第11行 & EP 104936 A1 & JP 59-60814 A, 特許請求の範囲1, 第1頁第2欄	Y	1～8

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)